

天からの無限の恩恵を受け取る

- 新型太陽電池および関連材料の研究開発 ―

松木 伸行

Receiving Infinite Benefit from Empyrean: Research and Development of Novel Photovoltaics and Related Materials

Nobuyuki MATSUKI*

1. 緒言

人類の文明はエネルギーの獲得手段開発とともに発展 し、そして、エネルギー資源の獲得を巡って紛争・戦争 すら起こってきた.エネルギーの獲得争いが起こる原因 は、森林や地下埋蔵化石燃料など従来の主要なエネルギ 一資源の供給量、埋蔵量が限定されていることに帰着さ れる.特に化石燃料の大量消費は大気中 CO2濃度を上昇 させ、地球高温化と気候変動を引き起こすとともに硫黄 分から発生する SO_xを原因とする酸性雨をもたらし、い まや人類の永続を脅かすほどの地球環境悪化を招いてい る⁰.

地球環境を健全に保ちつつ人類が恒久的に発展・存続 していくためには、(1)地球環境を悪化させることなく (2)消滅できない廃棄物を排出することなく、かつ(3)枯 渇のおそれのないエネルギーでなければならない. 化石 燃料エネルギーは(1)~(3)を満たさず、また核分裂原子力 エネルギーの場合は(2),(3)を満たすことができない.海 水に含まれる三重水素を原料とする核融合エネルギーは (1), (2)を満たし、(3)もほぼ満たすといってよいが、現在 のところ技術的に実現できる目途が立っていない.現在 の技術で(1)~(3)を実現可能なエネルギーとしては再生可 能エネルギー (Renewable energy) が最も有望である. 再 生可能エネルギーの主なものとして、太陽光・風力・水 力・波力・潮汐力・海流力・バイオマス・地熱が挙げら れる. これらは、地熱エネルギーを除き全て太陽から放 射されるエネルギーを源として直接的・間接的に発生し ている. すなわち, 太陽は地球上の大気・海洋循環およ び生命活動を発生・維持させている全てのエネルギー源

*准教授 電気電子情報工学科

となっている.

地球から約 1.5×10⁸ km の距離に位置する太陽は、水 素・重水素とヘリウム3による陽子---陽子連鎖核融合反 応によって 5800 K の黒体輻射温度に相当する約 6.2× 10¹⁰ kW/km² もの莫大な表面輻射エネルギーを放出して いる. 太陽光のエネルギー密度は地球の大気圏外直近到 達時には面積平均約1.4 kW/m²であり、大気によりその 30%が宇宙空間へ反射されて最終的に地表・海洋面に到 達するエネルギー密度は面積平均約1.0 kW/m²となる. なお、地表面が受け取るトータルの太陽光エネルギー(1. 25×10¹⁴ kW) のうち 47%が地表で熱となり、約 23%が 海洋で蓄積される.一方、風・波・海水対流など自然の 循環に寄与する割合は約0.2%,そして生命活動で消費さ れる割合にいたってはわずか 0.02%にすぎない. すなわ ち、我々人類の文明活動を維持するに余りある膨大な太 陽光エネルギーが利用されずに打ち捨てられている、と いってもいいだろう. しかしながら, 地表面における 1.0 kW/m²という太陽光エネルギー密度は決して高いとはい えず、また時刻と天候によってその値は常に変動する. したがって、この希薄で不安定な太陽光エネルギーを如 何にして効率良く受け取り、最大限に利用するかという 点に人類の英知が集約される必要がある.

太陽光エネルギーの利用法としては、太陽光発電・太 陽熱発電・太陽熱利用に大別される.太陽光発電は太陽 電池により太陽光を直接電気に変換する方式であり、設 備が簡便でメンテナンス負荷も低く各家庭にも設備可能 である.太陽熱発電は、太陽光を反射鏡によりボイラー 塔に集光し、オイルなどの1次媒質を加熱してその熱に より水から蒸気を発生させて蒸気タービンを通じて発電 する方式であり、特に直達日射量が多い地域に適してい る.太陽熱利用としては、いわゆる「温水パネル」とし

Associate Professor, Dept. of Electrical, Electric and Information Engineering

て家庭,プール施設,浴場施設などで温水を供給する目 的で普及している.

筆者は、これまで太陽光発電に資する太陽電池の効率 を向上させるための基礎研究を行ってきた.本稿では、 太陽電池の歴史、現状および課題について概説したのち に筆者が進めてきた太陽電池関連研究についてその一部 を紹介する.

2. 太陽電池の歴史と現状および課題

2.1 太陽電池の歴史

太陽電池とは、光:photon を電気:(の素である) electron に変換するデバイスである.「光電変換素子」としての開 発の歴史は19世紀に遡る. 1839年, A.E. Becquerel (ベ クレル、仏)は電気分解槽への光照射時に起電力が発生 するという光化学電池の原理を初めて発見した. 1876年 には W.G. Adams と R.E. Day (アダムスとデイ,英)と によって Se (セレン) と金属との接触によって起電力が 発生する現象が見出され、これを応用して1883年にはC. E. Fritts (フリッツ, 米) が Se に金を蒸着し世界初の無 機光電池を開発している(この光電池の光電変換効率は 1%程度であるが、1960年代までカメラの露出計など広 く利用されてきた). 1900~1940年代には量子力学が著 しい発展を遂げ、金属・半導体内の電子状態を解明する 固体物性物理の確立へ繋がる礎が築かれた. その流れの 中で, 1941 年には米国 Bell 研究所の R. S. Ohl (オール, 米)によってSip-n接合太陽電池が提案され基本特許が 取得された. 1947 年には同研究所の W. Shockley, J. Bardeen, W. Brattain (ショックレイ, バーディーン, ブ ラッテン,米)によって初めて点接触型トランジスタが 発明され,金属―半導体接合のみならず半導体 p-n 接合 に対する理論的な考察も行われた.そして1954年、ベル 研究所の G Pearson, D. Chapin, C. Fuller (ピアソン, シ ャピン,フラー,米)により Si p-n 接合太陽電池が実証 された(変換効率約4%)⁽²⁾.翌年には早くも日本電気中 央研究所の林一雄博士らにより変換効率 6~8%の Sip-n 接合太陽電池が再現実証されている.

2.2 太陽電池に必要な4大機能

さて、太陽電池の変換効率は以下に示す4つの機能に より規定される.それぞれの機能に対して、それらを増 強させるための対応技術も併記する.

- 光の導入と閉じ込め(表面反射の低減と実効光路 長の増大):反射防止膜・テクスチャ構造
- 半導体での電荷(電子・正孔)生成:低欠陥材料
 開発・複数のバンドギャップ材料による複層(タ

ンデム) 化

- 3. 生成した電荷の分離: p-n 接合やショットキー接 合による内部電界の形成・バンドオフセット構造 による逆方向飽和電流の低減
- 分離した電荷の外部への取り出し:良好なオーミック接触

上記の機能が全て引き出されることにより、太陽電池 が最高効率を達成することができる.しかし、1 つの機 能でも不十分な場合,理想的な特性を得ることができな い.太陽電池の高効率化は,機能が不全な部分の解明と、 機能を強化する要素技術の開発を併進することによって 達成される.

2.3 各種太陽電池の発展と課題

表1に、現在実用化されている、または実用化が期待 され研究発展段階にある太陽電池を材料の分類に従って 系統的に示した.変換効率は文献(3)に拠る.

結晶シリコン(Si)太陽電池:

Si p-n 接合太陽電池は、上記の各機能に関する改良を 進めることで徐々に変換効率を向上させてきた。1954年 の発明時に4%であった変換効率は45年かけて25%まで 向上した. 1960 年代以降, 単結晶 Si の精錬技術が向上 し、重金属含有量や転位密度の低下によりバルクのキャ リア寿命が増大するのに伴い、表面キャリア再結合が太 陽電池効率向上のための律速となってきた. そこで,表 面キャリア再結合を低減させるための「パッシベーショ ン(不活性化)(4)技術開発へ研究の基軸がシフトしてい った. パッシベーションには、Si表面の未結合手(ダン グリングボンド)を終端しミッドギャップに形成される 欠陥準位密度を低減させ、また、表面近傍にバンドベン ディングによる内部電界を形成しキャリアを欠陥リッチ な表面に寄せ付けないようにする、という2つの効果が 含まれる.このパッシベーションは、Si表面に熱酸化膜, a-Si_{1-x}N_x:H (アモルファス窒化シリコン) 膜, a-Si:H (水 素化アモルファスシリコン)膜などを製膜することによ り実施されてきた. このなかでも,特に10nm厚の極薄 膜 a-Si:H をパッシベーション膜とした太陽電池は a-Si:H/c-Si ヘテロ接合太陽電池とよばれており、三洋電 機(株)(現:パナソニック)によって 1990 年代から開 発が始められ,2014年に世界最高効率の25.6%を達成し た⁽⁵⁾. Sip-n 接合太陽電池の理論効率限界は 30% と予想さ れており,前述の太陽電池に必要な各機能が限界近くま で引き出されているといえよう.

単結晶 Si よりも安価に大量生産できる多結晶 Si を用

いた Si p-n 太陽電池は結晶内に存在する粒界欠陥によっ て宿命的にキャリア寿命が低下し最高変換効率も 20.4% と単結晶 Si 系に比べて低い値ではあるが,現在実質的に 市場で最もシェアの高い太陽電池となっている.

GaAs 太陽電池:

Siが間接遷移型半導体であり直接遷移型の GaAs など と比較すると光吸収係数が低いものの太陽電池としての シェアがもっとも高い理由は Si の豊富さにあり,低コス ト化のポテンシャルが高いという点にある.しかしなが ら,Si p-n 太陽電池は高エネルギー粒子照射,すなわち 宇宙放射線被曝により空孔欠陥が発生し著しく特性劣化 するため,人工衛星・宇宙船の電源として適していない ことが,宇宙開発の進展に伴って明らかになった.そこ で,宇宙用電源としての GaAs による太陽電池開発が, 民生用とは別の路線で(すなわち低コスト化は考慮され ずに),ひたすら高効率を目指して極めて欠陥の少ない結 晶薄膜が作製可能な分子線エピタキシー法による開発が 行われてきた.その結果,GaAs 系太陽電池の5 接合セ ル (有効面積:1 cm²)で現在太陽電池の中で最高効率で ある 38.8%が達成されている.

薄膜太陽電池 :

Si や GaAs のバルク太陽電池では、材料の使用量が太 陽電池に本来必要な量以上に多く、生産量の増大に伴っ て材料資源が不足・枯渇する懸念も考えられた.そこで、 単結晶半導体に代わる省材料・低コスト化を指向した薄 膜半導体材料による「薄膜太陽電池」の開発も CdS 薄膜 太陽電池の登場⁽⁰⁾(1954 年)を端緒として行われてきた.

II-VI族半導体である CdTeは、バンドギャップが 1.5 eV で太陽光スペクトルとの整合性が非常に良く、また、可 視光領域において 5×10^5 cm⁻¹以上の高い光吸収係数を有 するため早くから太陽電池材料として着目されていた. 1960年、単結晶 CdTe 上に半透明金属膜を堆積した CdTe 太陽電池が発表され、1969年にはじめて薄膜による CdS/CdTe 太陽電池が開発された. Cd, Te は人体に有毒な 物質であり、特に日本では Cd 汚染による公害病の記憶 により忌避感情が存在する. 松下電池工業は2000年まで CdTe 太陽電池の開発を進めてきたが、前述の理由により 事業化は難しいと判断され中止した. 一方、米国 First Solar 社は使用済み太陽電池の自社回収制度などの整備 によって CdTe 太陽電池の事業化を拡大しつつ開発を継 続し、2014年には17.5%のモジュール変換効率を達成し ている. 1974年、Wagner らは CuInSe (CIS)を CdS と 組み合わせることにより変換効率12%の薄膜太陽電池を 開発し、これは現在 CuInGaSe (CIGS 太陽電池)として 実用化するに至っている.

1975年, Spear と LeComber らにより a-Si:H (水素化ア モルファスシリコン)への置換ドーピングが成功すると ⁽⁷⁾,翌年には Carlson らにより a-Si:H 太陽電池が開発され た.「薄膜シリコン太陽電池」の誕生である. 1973 年の 石油ショック後に通産省工業技術院(当時)により策定 されたサンシャイン計画の一環では薄膜シリコン太陽電 池が次世代太陽電池になると見込んで開発ターゲットと された.しかし、40年余りにもわたる国内外の基礎研究 にもかかわらず、ランダムネットワークでの物性におい て未だ解明や制御ができない点が多い. このことが障壁 となり、a-Si:H における光劣化現象 (Staebler-Wronski effect ともいわれる:光照射によって特性が劣化し, 150 ℃程度の加熱アニールによって回復する可逆的現象)は 未解決であり、また太陽電池緒変換効率が10%程度で結 晶 Si 系太陽電池と比較して低止まりとなっている. この ような弱点があるものの, a-Si:H は極めて均質に大面積 の半導体薄膜を安価に形成できるという大きな利点があ り、電力供給用太陽電池としてよりも液晶ディスプレイ

		単電油のは	****	問念印啡	小面積最高効率 ⁽³⁾	モジュール最高効率 ⁽³⁾
へ 勝电/ 世の 内科・ 形式				用光权陷	(%)	(%)
			単結晶 Si		25.6	22.9
バルク太陽電池		多結晶 Si		実用化済	20.8	18.5
	III-V 族化合物(GaAs, InP)			38.8	24.1	
薄膜太陽電池	無機系	Si 系	多結晶薄膜 Si	試験段階	21.2	-
			水素化アモルファス Si(a-Si:H)	実用化済	10.2	-
			微結晶 Si(μc-Si)	試験段階	11.8	-
			a-Si:Η/μc-Si タンデム	実用化済	13.6	12.3
		II-VI 族化合物系(CdTe)		実用化済	21.0	17.5
		カルコパイライト系 (Cu-(In, Ga)-(S, Se))		実用化済	21.0	17.5
	左 继玄	色素増感			11.9	8.8
	有依术		有機半導体	試験段階	11.0	8.7
	有機無機ハイブリッド(ペロブスカイト)				15.0	-

表1 各種太陽電池の分類

を駆動する薄膜トランジスタ用の材料として工業的に発展を遂げた.また,a-Si:H は薄膜太陽電池の発電層材料 としては現在のところ他の薄膜太陽電池用無機材料を凌 駕する優れた物性を得られていないが,前述のように a-Si:H/c-Si ヘテロ接合太陽電池への適用,すなわち,結 晶 Si 表面のパッシベーション層として非常に優れた物 性を発揮することがわかった.この経緯から,a-Si:H は 「過去の材料」ではなく今後もより詳細に研究していく

1980年代から、有機半導体とその応用電子デバイスに 関する研究は盛んになった. 当然のことながら太陽電池 への応用も検討され、1986年には Tang らによって初め て有機薄膜太陽電池が実証された. 有機半導体はキャリ アの拡散距離が極めて小さく nm オーダーであるため、

べき材料として再認識されつつある.

通常の p-n 接合構造ではキャリア分離と収集の効率が極 めて低い.この問題を改善するアイディアとして,1995 年にA.J. Heeger らによってp層とn層が互いに複雑に混 合し侵入しあった「バルクヘテロ接合構造」が提案され ⁽⁸⁾、変換効率飛躍的に向上した.その後も有機半導体自 体の開発が精力的に続けられ,2015年現在では東芝(株) により変換効率11.0%が達成されている⁽⁹⁾.

近年,薄膜太陽電池材料の中で新星のごとく現われ注 目されているのは、ハロゲン化メチルアンモニウム鉛 (CH₃NH₃PbX₃, X=I, Br, Cl)で有機無機複合ペロブスカイ ト(以下.ペロブスカイト)とも呼ばれるイオン結晶か ら成る薄膜材料である.同ペロブスカイトの最大の特徴 は簡便で低コストの溶液塗布プロセスにより作製可能で あるという点と、1 V を超える高い開放電圧が得られる というところにある. 同ペロブスカイトは 1990 年代より 非線形光学特性や量子閉じ込め効果を示す発光材料とし て研究されていたが、2006年、桐蔭横浜大学 宮坂力教 授の研究グループが色素増感型太陽電池の増感材料とし て用い、初めて太陽電池材料としての適用を提案・実証 した(10,11). その後、同研究グループはオックスフォード 大学の H.J. Snaith 博士の研究グループと共同研究を行っ た結果、ペロブスカイトを溶解させ特性劣化を引き起こ す原因にもなっていた電解液を廃して固体の有機正孔輸 送材料 Spiro-OMeTAD に置き換えることにより、有機無 機ハイブリッド型太陽電池では 2012 年当時最高効率の 10.9%を達成した(12). この時点から国内外でのペロブス カイト型太陽電池研究開発フィーバーが始まり、現在ま でに変換効率20.1%が達成されている(13). ペロブスカイ トの光学的バンドギャップは1.55~1.60 eV で光吸収端波 長は約800 nm であるので、光吸収端がより長波長にあ る Si (同約 1100 nm) や CIGS (同約 1200 nm) とのタン

デム化によってより高効率化が可能であると考えられて おり、Siとペロブスカイトとのタンデム化による太陽電 池の理論限界効率は29.8~35.0%と推算されている⁽¹⁴⁾.こ のように、ペロブスカイト太陽電池は簡便なプロセスで 高効率のものが得られるという特長がある一方、大気中 の酸素や水分への曝露により著しく特性劣化を起こすと いう決定的な弱点があり、これはまだ解決されていない. CH₃NH₃PbX₃の有機基を疎水性の高いものへ置き換える ことによって耐久性を向上させたという報告もあり、今 後の発展と改善が最も期待されている太陽電池のひとつ である.

3. 太陽電池および太陽電池材料開発への取り組み

筆者は、太陽電池に関連する研究として、以下のテーマについて取り組んできた.

- I. 新型太陽電池の開発
 - I-1. 電界効果型アモルファスシリコン太陽電池 (15)-(19)
 - I-2. 水分解太陽電池^(20,21)
 - 1-3. 透明導電性高分子とIII-V 族窒化物とのヘテロ 接合による新型ショットキー太陽電池⁽²⁾⁻⁽³⁾

II.太陽電池関連材料の開発

- II-1. アモルファスシリコンの新規製膜法^(29,30)
- II-2. フレキシブル結晶基板上における III-V 族窒化
 物薄膜のヘテロエピタキシャル成長⁽³¹⁾
- III. 太陽電池関連材料の評価技術開発
 - III-1. レーザー結晶化薄膜多結晶シリコンにおける 粒界電気特性の計測⁽³²⁻⁽³³⁾
 - III-2. アモルファスシリコン/単結晶シリコンヘテロ 接合太陽電池の構造・物性評価⁽³⁴⁾⁻⁽³⁷⁾

本稿では、I-1.の電界効果型アモルファスシリコン太陽 電池の開発⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁹⁾と III-2.アモルファスシリコン/単結晶シ リコンヘテロ接合太陽電池の構造・物性評価⁽³⁵⁾⁻⁽³⁷⁾につい



て取り上げ,その研究内容の一端を紹介する.

電界効果型アモルファスシリコン太陽電池の開発 1 電界効果型アモルファスシリコン太陽電池の概念

電界効果型太陽電池(Field-Effect Solar Cell: FESC)は、 絶縁または強誘電体によるゲート構造を有する太陽電池 であり、電界効果によって強制的に光生成キャリアの分 離を促進することで、水素化アモルファスシリコン

(a-Si:H)内のキャリア再結合確率と劣化率を抑制する
 ことで変換効率向上を図るために提案された⁽¹⁵⁻⁽¹⁹⁾.図1
 に,検討された FESC の構造を示す.

4.2 FESC の作製プロセスとデバイス特性

この構造を真空中でマスクを使って一貫して形成する ため、図2に示すプロセスフローを検討した.このプロ セスでは、a-Si:H の堆積手法としては化学気相堆積 (CVD)、そして櫛形電極や金属電極の堆積手法として はパルスレーザー堆積 (PLD)を用いることとした.こ れを実現するため、図3に示すような2台のCVDと1





図 3 FESC を作製するための複合薄膜堆積システム (コンビナトリアルデバイスプロセスシステム)



図 4 (a)コンビナトリアルマスク および (b)コン ビナトリアルマスクホルダー

堆積システムを構築した^(7, 18). この複合薄膜堆積システ ムは、真空中で図 4(a)に示すような4分割マスク, a-Si:H 用マスク, 櫛型電極マスクを交換することによって,外 部に基板を取り出すことなく連続して図2で示した作製 プロセスを行えるようになっている. このプロセスを可 能にするのが図 4(b)で示したコンビナトリアルマスクホ ルダーである. このホルダーは、試料を輸送する試料ホ ルダー部分と、マスクを交換・輸送するマスクホルダー が嵌合する構造となっており、さらに回転方向がバヨネ ット (ガイドピン)で規定されるようになっている. そ の結果、試料に対して数 10 µm 以内の精度でマスク合わ せを行なうことが可能である.上記のシステムによって、 1 回の実験で4つの異なる条件、44 個の FESC セルを作 製できる. 前述の複合薄膜堆積装置とコンビナトリアル マスクホルダーを総合してコンビナトリアルデバイスプ



図6 (a) 短絡電流密度に関する電界効果増大率の interlayer (中間層) 膜厚依存性および(b) FESC の電界効果電流-電圧特性

ロセスシステムとみなされる.同コンビナトリアルデバ イスプロセスシステムによって,a-Si:Hの膜厚,ドーピ ング量,a-SiN:H 絶縁層の製膜条件など様々な最適化を 行うとともに、櫛型電極の材料を金属ではなく透明導電 性酸化物に置き換えるなど太陽電池構造の改良を行った. その結果,最終的に図5に示す構造に最適化された.こ のコンビナトリアル最適化の過程で,中間層(interlayer) の導入により電界効果が増大されるという知見が得られ た.図6(a)は電界効果による短絡電流密度の中間層厚さ 依存性を示しており,中間層の膜厚増加とともに短絡電 流密度の増大率が大きくなっていることがわかる.この ようにして構造最適化された FESC は,図6(b)に示すよ うに絶縁層へのゲート電圧印加によって電流一電圧特性 が変化し,短絡電流値の明確な増大を示した. 以上のように、多種類のデバイスを同バッチで一貫して 行えるコンビナトリアルシステムの開発を通じ、FESC の実証に成功した. 今後も、本 FESC の機構を a-Si:H の みならず他の太陽電池材料にも拡大適用し、太陽電池高 効率化のさらなる可能性を検討する.

5. a-Si:H/c-Si ヘテロ接合界面ボイド構造の解析

5.1 a-Si:H/c-Si ヘテロ接合太陽電池の長所と課題

日本発の水素化アモルファスシリコン/結晶シリコ ン(a-Si:H/c-Si:H) ヘテロ接合太陽電池(Si-HJSC)⁽³⁸⁾は, 200°C 以下での低温プロセスが可能である,高温動作時 の変換効率低下度が低いなどの優れた特性を有し,上述 のように 2014 年には Si 系太陽電池の中では最高となる 25.6%の変換効率を達成したことでさらに普及への期待 が高まっている.Si-HJSC では, c-Si 表面上にプラズマ 化学気相成長(プラズマ CVD)法によって堆積した膜厚 10 nm 程度の a-Si:H 層が Si 表面欠陥を終端・不活性する とともにバンドオフセットを形成することで逆飽和電流 値の低減が 750mV という高い開放電圧を実現し,その 結果高効率を達成している⁽⁵⁾.

変換効率をさらに理論限界近く(29.4%³⁹)まで高め るためには、a-Si:H/c-Si 界面の状態を解析し、欠陥形成 の要因を解明する必要がある.a-Si:H の電気特性は、水 素終端がされていない欠陥であるダングリングボンド

(Dangling-bond: DB, 未結合手)密度, SiH₂結合密度お よびマイクロボイドの密度と密接な相関がある. これら の物性は電子スピン密度,赤外吸収および陽電子消滅法 やX線構造解析によって評価できるものの,十分な精度 のデータを得るためには1µm以上の"厚膜"が必要ある. そのため, 10 nm 程度の膜厚しかない Si-HJSC の a-Si:H 層の定量的な評価は極めて困難であった.

本研究では、サブ nm 膜厚の測定感度を有し、かつ非 破壊の方法として広く薄膜材料の物性評価に用いられて きた分光エリプソメトリー⁽⁴⁰⁾を用いて a-Si:H/c-Si ヘテロ 接合界面のマイクロボイド構造を解析できないか検討を 行ってきた.分光エリプソメトリーから得られる情報は 光学定数のみであり、マイクロボイド構造を直接決定す ることはできない.そこで、材料中の欠陥構造を探る手 段として有効な陽電子消滅法⁽⁴¹⁾を a-Si:H の厚膜(150nm) に対して適用することで、あらかじめマイクロボイド構 造と光学定数との相関を調べ、その相関関係を基に分光 エリプソメトリー測定をサブ nm ~ 10 nm の膜厚領域に おけるマイクロボイドを決定する手法としての確立を目 指している.本稿では、a-Si:H/c-Si ヘテロ接合界面近傍 における a-Si:H 内ボイド構造について陽電子消滅と分光 エリプソメトリーの結果を交えつつ考察する.

5.2 a-Si:H/c-Si ヘテロ接合太陽電池の構造と特性

図7に(a)Si-HJSC の基本構造(a) および(b)エネル ギーバンドダイアグラムを示す(世界最高25.6%の変換 効率を有するSi-HJSC の構造は「バックコンタクト型」 であり,図7とは異なっている⁽⁵⁾. a-Si:H 層は高抵抗(光 照射時~10⁵Ω·cm)であるため,Sip-n接合太陽電池とは 異なり,電流収集のための透明導電膜(材料: ln₂O₃:Sn (ITO)やZnO:Al,膜厚:~70 nm)が必要となる.光入射 側のa-Si:H p-i/c-Si と裏面側のc-Si/a-Si:H i-nの2つのヘテ ロ構造により構成される,図7(a)で示した構造はダブル ヘテロ接合とも呼ばれる.a-Si:H i 層は p層, n層と比較 してダングリングボンド(未結合手)欠陥密度が1桁~2 桁低く10¹⁵ cm³台であり,i層をc-Si表面に堆積するこ とでパッシベーション(表面欠陥不活性化)効果をもた らすとともに,バンドオフセットの形成による逆飽和電 流密度の低減効果が発現する.a-Si:H/c-Si ヘテロ接合太



図7 Si-HJSCの(a) 基本構造および (b)エネルギーバンドダイアグラム

表 2 Si-HJSC (図 2) および UNSW-PERL 太陽電池と の特性比較

	UNSW- PERL	Si-HJSC (HIT)
セル面積 (cm²)	4	101.8
開放電圧 V_{∞} (mV)	706	750
短絡電流密度 J _{SC} (mA/cm ²)	42.7	37.4
曲線因子 FF	0.828	0.832
変換効率 η(%)	25.0	24.7

陽電池における最大の発明は i 層の挿入にあり,そのた め開発した三洋電機(現: Panasonic)では<u>H</u>eterojunction with Intrinsic <u>T</u>hin layer の意味を込めて「HIT」という登録 商標がなされた.なお, c-Si 基板上に a-Si:H p 層, n 層を 直接堆積する限り, a-Si:H 層欠陥を介して逆飽和電流が 増加するために開放電圧や曲線因子(FF)を増大させる ことは難しいことが知られている.表1にHIT太陽電池 およびオーストラリア・ニューサウスウェールズ大 (UNSW)が開発した"<u>P</u>assivated <u>e</u>mitter, <u>r</u>ear <u>locally</u> diffused (PERL)"型 Si p-n 接合太陽電池特性との特性比較 表を掲載する.Si-HJSC は,UNSW-PERL と比較して特 に開放電圧と FF が高い値となっており, a-Si:H による Si 表面パッシベーションと逆飽和電流阻止の効果が非常 に大きいことがわかる.

5.3 分光エリプソメトリー(SE)の原理と a-Si:H/c-Si 太陽電池構造評価への適用

図8にエリプソメトリーの原理図を示す.平坦基板 上の薄膜に対して、基板に対しある角度をもって光線を 入射させることを考える.入射光線と反射光線を含む平 面である入射-反射平面に平行な偏光成分は p 偏光 (parallel), 垂直な偏光成分は s 偏光 (senkrecht: 垂直(独 語)) とそれぞれ呼ばれる.s 偏光とp 偏光が同位相で同 振幅の場合, すなわち入射-反射平面に対して 45°傾いた 同位相直線偏光を薄膜に入射させる(45°傾いた同位相直 線偏光は 45°回転させた偏光子(偏光板)に入射光を通 すことにより得られる). 薄膜に入射した直線偏光は、薄 膜原子による電子振動再輻射の異方性により, s 偏光・p 偏光の位相と振幅が入射時とは変化して反射される. す ると、入射時には直線偏光であったものが、反射時には 回転する楕円偏光となる.反射した光がどのような楕円 偏光であるかは、偏光子を通して反射光を測定すること により,反射光強度の偏光子回転角度依存性から決定で きる. 反射楕円偏光 (elliptic polarization) の波長依存性 から薄膜の膜厚や光学定数など求める方法なので Spectroscopic Ellipsometry (分光エリプソメトリー:SE) と呼ばれる.

SE は、直接評価法ではなく間接評価法である。測定 された SE スペクトルから直接構造・光学定数が求まる のではない.図9に、エリプソメトリーによる光学定数・ 構造決定の概念図を示す.仮定した構造・光学定数モデ ルを基に計算される SE スペクトルが、測定 SE スペクト ルに近づくように徐々にモデルの方を修正していき、最 終的に計算スペクトルが測定スペクトルと一致するよう になったときのモデルに使用された構造・光学定数モデ



図9 エリプソメトリーによる光学定数・構造決定の概念図

ルが、求めるべき構造・光学定数となる.より詳しくは 参考文献(40)を参照されたい.

5.4 陽電子消滅法の原理

陽電子消滅法は、物質中の単一原子空孔から数10 nm³ に至る大きさの空隙(ボイド)を、高感度(≥10¹⁶ cm³) かつ非破壊で定量評価できる手法である⁽⁴⁾. 放射性同位 元素(²²Na など)のβ+崩壊や高エネルギー光子による陽 電子・電子対生成によって発生した陽電子のエネルギー を電磁的に調整して 0~20 keV の単一エネルギーを有す る陽電子ビームを形成する.この陽電子ビームのパルス を材料に照射すると、イオン化やフォノンの励起により 運動エネルギーを失った後に電子と対消滅し約 511 keV のγ線を放出する.この放出γ線のエネルギー分布や減衰



図 10 陽電子消滅法の原理 (a)バルク中 および (b) ボイド中の陽電子-電子対消滅

時定数が,原子空孔・ボイド構造に依存して変化することを利用して原子空孔・ボイド構造を解析する.

図 10 に陽電子消滅の原理を模式化して示す. 図 10(a):ボイドのないバルク中では価電子の運動量は大き く、そのため対消滅時のv線エネルギーに対するドップラ ー効果が大きい.その結果,γ線のスペクトル幅が拡がる. また、電子密度も高いため、単位時間当たりの対消滅確 率が高くなり陽電子寿命が短くなる.図10(b):ボイドの ある物質中では、陽電子は原子核の陽子から斥力を受け るため、原子密度の低いボイドへと集まってくる、そし て、ボイド内に陽電子がトラップされると、バルク中に 比べると希薄で運動量の小さい価電子雲と対消滅する. このとき、γ線エネルギーに対するドップラー効果は小さ く、スペクトル幅は狭くなる.また、電子密度は平均的 に低いため、単位時間当たりの対消滅確率は減少し陽電 子寿命が長くなる. 原子空孔の種類・サイズ・密度とγ 線スペクトル幅や陽電子寿命との関係は、加速陽子の照 射によって空孔欠陥構造を定量的に制御した参照試料に よる検量線の決定や(42)、第一原理計算により求められて いろ(43)

a-Si:H は、より低温で製膜するほどボイドの体積分率 が増大することが以前からよく知られていた.小角 X 線 散乱により解析されたボイド直径 D_{void} は、製膜基板温度 $T_s = 250 \,^{\circ}$ の場合に 0.68 nm であったが $T_s = 40 \,^{\circ}$ C まで低 下すると 0.96 nm まで増大するという結果が得られてい る⁽⁴⁴⁾. a-Si:H 中ボイド構造の陽電子消滅による研究は 1980 年代から行われているものの⁽⁴⁵⁴⁷⁾、ボイドの定量的 な大きさ・密度を作製条件に対して系統的に示した例は ない.この理由としては、a-Si:H 中ボイドに対するドッ プラー拡がりスペクトルおよび陽電子寿命の第一原理計 算結果が得られていなかった点が挙げられる.

本研究では、結晶 Si への陽子照射による定量的欠陥 生成実験と第一原理計算による理論を合わせて推定され た Si 原子空孔数-陽電子寿命の相関曲線^(43,48)を a-Si:H に適用することによってボイドサイズを求めた.この詳 細については次の章で述べる.

5.5 a-Si:H/c-Si ヘテロ接合近傍のボイド構造解析

図 11 に、a-Si:H/c-Si ヘテロ接合太陽電池における表 面近傍構造模式図およびa-Si:Hネットワークにおけるボ イドーSiH₂ 複合構造模式図を示す. Si(111)表面での a-Si:H i 層の CVD 堆積では成長初期に不均一な島状成長 となるため、ボイドリッチな構造になっていると考えら れ、界面近傍のみ SiH₂量が異常に多いことがその間接的 な証左となっている⁽⁴⁹⁾. a-Si:H p 層は、成長時において BH₃ ラジカルによる表面水素引き抜き反応の異常亢進に よって成膜速度が増大し、結果的にボイドを多く含む膜 構造となっている. このような a-Si:H の成長過程は成長 中 in-situ 分光エリプソメトリー法 (SE) と in-situ 減衰全 反射フーリエ変換赤外分光法 (ATR-FTIR) との併用によ り詳しく調べられ⁽⁴⁹⁾、ボイドを含む a-Si:H 膜に対する誘 電関数モデルも確立された⁽⁵⁰⁾.

SE ではボイドを含む a-Si:H を Bruggeman の有効媒質 近似により誘電関数を決定しているため、体積分率は算 定できるがボイドの直径など微細構造を直接知ることは できない.しかし、もしボイドの直径と光学定数とが単 純な相関関係を持っており、かつそれが普遍的に成り立 つならば、その「検量線」を用いることにより、SE で決 定した光学定数からボイド直径を決定することが可能と なる.本研究では、その「検量線」である相関関係を導 き出し、それを用いて a-Si:H の厚さ方向におけるボイド 構造の推移を求めることを行った.

5.6 a-Si:H/c-Si ヘテロ接合試料作製方法および評価方法 W19 mm×L50 mm×t0.28mmの鏡面 FZ-Si(111)基板

を RCA クリーニングプロセスにより化学洗浄・表面水



図 11 a-Si:H/c-Si ヘテロ接合太陽電池における表面近傍構造およびボイド-SiH2複合構造の模式図

素終端した上へプラズマ CVD 法により a-Si:H 層 を 150 nm 厚製膜し, a-Si:H/c-Si ヘテロ接合構造を作製した. 製 膜時圧力は 6.5 Pa, RF 出力は 13 mW/cm² とした. 膜中ボ イド構造を系統的に変化させた試料を複数作製するため, 基板温度 (T_{o}) は 80, 130, 180, 130, 280 °C とした. プラ ズマ CVD 装置には J.A. Woollam M-2000 回転補償子型エ リプソメータが設置されており,基板面垂直線から 70° の入射角・反射角で Si 基板表面を in-situ 観察可能な構造 となっている. 製膜中,実時間で SE データを取得した. 陽電子寿命は,(国) 産業技術総合研究所の陽電子欠陥測 定装置により陽電子エネルギーを 2 keV (侵入深さピー ク 53 nm) として測定した.

5.7 実験結果および考察

図 12 に、製膜基板温度 T_sの異なる 5 つの a-Si:H に対 して SE 測定の結果決定された誘電関数 の虚数部, すな わち光吸収に関与する要素である&スペクトルを示す. T_s が低下するにしたがって,スペクトルピーク高さが低下す なわち光吸収が低下していることがわかる. &スペクトル のピーク高さを ϵ_2^{peak} として 1000/T_s に対してプロットし た結果 (図 13) から,温度の低下に伴い ϵ_2^{peak} が急激に 低下し,膜構造が疎となりボイドの体積分率が増大してい ることが明瞭にわかる.

図 14 に, 陽電子寿命測定の結果を示す. γ線計測カウ ント数は直線的に減衰しており, 途中での屈曲や湾曲は見 られない. このことは, a-Si:H 膜中のボイドサイズが均一 であり, 複数のサイズが混在しているのではないことを示 している. T₆が低いほど陽電子寿命が長寿命化し, ボイド サイズが増大していることがわかる. このようにして得ら れた陽電子寿命を*e^{peak}* に対してプロットしたものが図 15 である. 興味深いことに, 両者の間には線形の関係が 成り立っていることがわかる. そこで, 最小二乗フィッテ ィングによりその線形関係を求めると次の式が得られる.

$$\tau = -19.1 \cdot \varepsilon_2^{peak} + 825.2 \tag{1}$$

次に, 陽電子寿命からボイドサイズを算定する方法として,本研究ではTuomisto⁽⁴³⁾とAmarendra⁽⁴⁸⁾らの第一原理計算と実験とに基づく相関性により,平均ボイドサイズ(原子空孔数) N_{VSi} と陽電子寿命τとの間に次の(2)式が成り立つとした:

$$N_{Vsi} = \frac{5.1}{\left(\frac{289.2}{\tau - 210.5}\right) - 1}$$
(2)

この式による平均ボイドサイズ(原子空孔数)と陽電 子寿命との関係を図 16 に示す.(2)式に(1)式を代入する



図 14 陽電子寿命測定結果

ことによって、 ϵ_2^{peak} から直接 N_{Vsi} を求める次の(3)式が

得られる:

ï

$$N_{VSi} = 5.1 / \left[\left(\frac{15.1}{32.2 - \varepsilon_2^{peak}} \right) - 1 \right]$$
(3)

$$N_{VSi} = 5.1 / \left[\left(\frac{15.1}{32.2 - \varepsilon_2^{peak}} \right) - 1 \right]$$
(3)

$$\left(\frac{400}{350} \right)^{-1} - \frac{1}{10} - 2 \cdot \varepsilon_2^{peak} + 828.1}{300} - \frac{1}{200} - 2 \cdot 24 \cdot 26 \cdot 28 \cdot 30 \cdot \varepsilon_2^{peak}} \right]$$

$$B = 75 \text{ B} = 75 \text{ B} \approx \varepsilon_2^{peak} \text{ ε opgik}$$

$$B = 75 \text{ B} \approx \varepsilon_2^{peak} \text{ ε opgik}$$

$$B = 75 \text{ B} \approx \varepsilon_2^{peak} \text{ ε opgik}$$

$$B = 75 \text{ B} \approx \varepsilon_2^{peak} \text{ ε opgik}$$

$$B = 75 \text{ B} \approx \varepsilon_2^{peak} \text{ ε opgik}$$

$$B = 75 \text{ B} \approx \varepsilon_2^{peak} \text{ ε opgik}$$

$$B = 75 \text{ B} \approx \varepsilon_2^{peak} \text{ ε opgik}$$

$$B = 75 \text{ B} \approx \varepsilon_2^{peak} \text{ ε opgik}$$

$$B = 75 \text{ B} \approx \varepsilon_2^{peak} \text{ ε opgik}$$

$$B = 75 \text{ B} \approx \varepsilon_2^{peak} \text{ ε opgik}$$

$$B = 75 \text{ B} \approx \varepsilon_2^{peak} \text{ ε opgik}$$

$$B = 75 \text{ B} \approx \varepsilon_2^{peak} \text{ ε opgik}$$

$$B = 75 \text{ B} \approx \varepsilon_2^{peak} \text{ ε opgik}$$

$$B = 75 \text{ B} \approx \varepsilon_2^{peak} \text{ ε opgik}$$

$$B = 75 \text{ B} \approx \varepsilon_2^{peak} \text{ ε opgik}$$

$$B = 75 \text{ B} \approx \varepsilon_2^{peak} \text{ ε opgik}$$

$$B = 75 \text{ B} \approx \varepsilon_2^{peak} \text{ ε opgik}$$

$$B = 75 \text{ B} \approx \varepsilon_2^{peak} \text{ ε opgik}$$

$$B = 75 \text{ B} \approx \varepsilon_2^{peak} \text{ ε opgik}$$

$$B = 75 \text{ B} \approx \varepsilon_2^{peak} \text{ ε opgik}$$

$$B = 75 \text{ ε opgik} \text{ ε opgik}$$

$$B = 75 \text{ ε opgik} \text{ ε opgik}$$

$$B = 75 \text{ ε opgik} \text{ ε opgik} \text{ ε opgik}$$

$$B = 75 \text{ ε opgik} \text$$

図 17 平均ボイドサイズと^{*e*}2 との関係

 N_{Vsi} はSi原子空孔数であるから、この原子空孔クラスタ によって形成されるボイドが球形と仮定してその直径 D_{void} を算出する式を求める.原子空孔クラスタの体積は 原子空孔数 N_{Vsi} ×Si原子1個の体積 V_{Si} であるので、球の 直径と体積の関係から次の式(4)が導かれる:

$$D_{void} = (6N_{Vsi} \cdot V_{Si} / \pi)^{1/3}$$
(4)

上式を用いて, D_{void} と のグラフに再構成すると図 17 が得 られる. 図 17 中には過去の研究において小角 X 線散乱で 得られたボイドサイズが比較のために示してあり, 本研究 で得られたボイドサイズが過去の小角 X 線散乱で得られ た値のオーダーにあるということがわかる. この結果で重 要なことは, ϵ_2^{peak} が D_{void} とも線形関係にあるということ である. 図 17 のプロットへ最小二乗フィッティングを行 い求まった式は, 次のように簡潔になる:

$$D_{void} = -0.0532 \cdot \varepsilon_2^{peak} + 1.91 \tag{5}$$

したがって、上式を用いれば SE 解析によって得られた によってボイド直径を推算することが可能である.

図18に、a-Si:Hの堆積初期から150nmの種々の膜厚に おけるSE解析結果から得られたを式(5)によってボイド 直径に変換し再プロットした、ボイド直径の膜厚依存性を 示す.製膜基板温度の異なる3つのデータにおいて、いず れも10~150nmの範囲ではボイド直径は一定値の傾向を 示し、10nm以下で急激な増大を示している.10nmとい う膜厚は、ちょうど a-Si:H/c-Si ヘテロ接合太陽電池の a-Si:H 膜厚と同等であり、a-Si:H i 層膜厚が4nmより薄く した場合には効率が急速に低下するという以前の研究結 果⁽⁴⁹⁾とも合致する.このボイド直径が急速に増大する「臨 界膜厚」はT_sによって異なるが、T_sが低いほど臨界膜厚が 増大している、などの系統性がみられるわけではない、こ



直径の a-Si:H 膜厚依存性

のことは、10 nm 以上の膜厚領域における平均ボイドサイズが T_s と良い相関を示していることとは対照的であり、 a-Si:H/c-Si ヘテロ接合界面近傍のボイド構造は T_s だけではなく基板表面の初期状態にも依存している可能性を示唆している。

a-Si:H/c-Si ヘテロ接合に対して陽電子消滅と分光エリ プソメトリーによる解析を行い,陽電子寿命およびボイド サイズが光学定数 ε 2^{peak} と線形相関をもっていることを明 らかにした.また,ボイドサイズと ε 2^{peak} との線形相関性 を利用して, c-Si 上に堆積された a-Si:H におけるボイドサ イズの膜厚依存を 1 nm ~ 150 nm の広い膜厚範囲にわたっ て算出することができた.本研究により, a-Si:H 膜厚 10 nm 以下の領域において,ボイドサイズが急激に増加している ことが初めて定量的に明らかになった.

6. まとめ

本稿では、太陽光の恩恵とそれを活用する手段として の太陽電池の歴史、現状や課題について述べ、また、筆 者がこれまで取り組んできた太陽電池と評価法の開発に 関連するテーマのなかから2つを取り上げて紹介した.

今後も、太陽電池および関連材料に関する研究を基軸 とした再生可能エネルギー利用を促進する新規デバイス や要素技術開発,基礎的な物性の解明を深化させること を目指す.また、工学研究所における多様な設備と研究 者・技術者の方々との交流の機会を活用させていただく ことにより、自身の研究の幅も拡げていきたい.

参考文献

- "Fifth Assessment Report (AR5)", Inter Governmental Panel on Climate Change (IPCC), (2014).
- (2) D. M. Chapin, C. S. Fuller and G L. Pearson, "A New Silicon *p-n* Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power", *J. Appl. Phys.*, 25, (1954), pp. 676-677.
- (3) M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta and E. D. Dunlop, "Solar Cell Efficiency Tables (version 46)", *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 23(2015), pp.805-812.
- (4) 宮島晋介, "結晶シリコン太陽電池における界面不活 性化膜", Plasma Fusion Res., 85 (2009), pp. 820-824.
- (5) K. Masuko, M. Shigematsu, T. Hashiguchi, D. Fujishima, M. Kai, N. Yoshimura, T. Yamaguchi, Y. Ichihashi, T. Mishima, N. Matsubara, T. Yamanishi, T. Takahama, M. Taguchi, E. Maruyama and S. Okamoto, "Achievement of More Than 25% Conversion Efficiency With Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cell", *IEEE J. of*

Photovolt., 4, (2014), pp.1433-1435.

- (6) D. C. Reynolds, "Photovoltaic Effect in Cadmium Sulfide", *Phys. Rev.*, 96, (1954), pp.533-534.
- (7) W. E. Spear and P.G. Le Comber, "Substitutional Doping of Amorphous Silicon", *Solid State Comm.*, **17**, (1975), pp.1015-1018.
- (8) L. Smilowitz, N. S. Sariciftci, R. Wu, C. Gettinger, A. J. Heeger, F. Wudl, S. E. Shaheen, "Photoexcitation Spectroscopy of Conducting-polymer–C60 Composites: Photoinduced Electron Transfer", *Phys. Rev. B*, 47 (1993) p. 13835.
- (9) M. Hosoya, H. Oooka, H. Nakao, T. Gotanda, S. Mori, N. Shida, R. Hayase, Y. Nakano, M. Saito, "Organic thin film photovoltaic modules", *Proc. of the 93rd Annual Meeting* of the Chemical Society of Japan, (2013), pp. 21–37.
- (10) A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, "Novel Photoelectrochemical Cell with Mesoscopic Electrodes Sensitized by Lead-halide Compounds (2)", 210th ECS Meeting, Cancun, Mexico, (2006), Abstr.-No.397.
- (11) A. Kojima, K, Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, "Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells", *J. Am. Chem. Soc.*, 131, (2009), pp. 6050-6051.
- (12) M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith, "Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites", *Science*, **338**, (2012), pp. 643-947.
- (13) J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo, T. H. Mandal, S. I. Seok, "Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic–Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells", Nano Letters, 13, (2013), pp. 1764-1769.
- (14) I. Almansouri, A. Ho-Baillie, M. Green, "Ultimate efficiency limit of single-junction perovskite and dual-junction perovskite/silicon two-terminal devices", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **54**, (2015), p. 08KD04.
- (15) H. Fujioka, M. Oshima, C. Hu, M. Sumiya, N. Matsuki, K. Miyazaki, H. Koinuma, "Characteristics of Field Effect a-Si:H Solar Cells", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 227-230, (1998), pp.1287-1290.
- (16) K. Miyazaki, N. Matsuki, H. Shinno, H. Fujioka, M, Oshima, H. Koinuma, "Device Simulation and Fabrication of Field Effect Solar Cells", *Bulletin of Materials Science*, 22, (1999), pp. 729-733.
- (17) N. Matsuki, J. Ohta, H. Fujioka, M. Oshima, M. Yoshimoto, H. Koinuma, "Fabrication of Oxide-gate Thin-Film Transistors using PECVD/PLD Multichamber System", *Science and Technology of Advanced Materials*, 1, (2000), pp.187-190.
- (18) N. Matsuki, Y. Abiko, M. Kobayashi, K. Miyazaki, H. Fujioka, H. Koinuma, "A Pulsed Laser Ablation / Plasma

Chemical Vapor Deposition Tandem System for Combinatorial Device Fabrication", *Applied Physics* A, **79**, (2004), pp. 1413-1416.

- (19) N. Matsuki, Y. Abiko, K. Miyazaki, M. Kobayashi, H. Fujioka, H. Koinuma, "Field-effect a-Si:H Solar Cells with Transparent Conductive Oxide Comb-shaped Electrodes", *Thin Solid Films*, **486**, (2005), pp. 210-213.
- (20) T. Ohmori, H. Go, Y. Yamada, N. Matsuki, N. Yamaguchi, A. Nakayama, H. Mametsuka, E. Suzuki, "Hydrogen Production from Solar Light Energy by Photovoltaic Water Electrolysis", *Chemical Industry*, **55**, (2001) pp. 535-540.
- (21) Y. Yamada, N. Matsuki, T. Ohmori, H. Mametsuka, M. Kondo, A. Matsuda, E. Suzuki, "One Chip Photovoltaic Water Electrolysis Device", *International Journal of Hydrogen Energy*, 28, (2003), pp. 1167-1169.
- (22) N. Matsuki, Y. Irokawa, T. Matsui, M.Kondo, and M. Sumiya, "Photovoltaic Action in Polyaniline/n-GaN Schottky Diodes", *Applied Physics Express*, 2, (2009), p. 092201.
- (23) Y. Irokawa, N. Matsuki, M. Sumiya, Y. Sakuma, T. Sekiguchi, T. Chikyo, Y. Sumida, Y. Nakano, "Low-frequency Capacitance–Voltage Study of Hydrogen Interaction with Pt–AlGaN/GaN Schottky Barrier Diodes", *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters*, 3, (2009), pp. 266-268.
- (24) Y. Nakano, N. Matsuki, Y. Irokawa and M. Sumiya, "Electrical Characterization of n-GaN Epilayers using Transparent Polyaniline Schottky Contacts", *Physica Status Solidi (c)*, 7, (2010), pp. 2007-2009.
- (25) Y. Irokawa, N. Matsuki, M. Sumiya, Y. Sakuma, T. Sekiguchi, T. Chikyo, Y. Sumida and Y. Nakano, "Anomalous Capacitance–Voltage Characteristics of Pt–AlGaN/GaN Schottky diodes exposed to hydrogen", *Physica Status Solidi* (c), 7, (2010), pp. 1928-1930.
- (26) N. Matsuki, Y. Nakano, Y. Irokawa, M. Sumiya, "Heterointerface Properties of Novel Hybrid Solar Cells consisting of Transparent Conductive Polymers and III-Nitride Semiconductor", J. Nonlinear Opt. Phys. Mater., 19, (2010), pp. 703-711.
- (27) Y. Nakano, M. Lozac'h, N. Matsuki, K. Sakoda, and M. Sumiya, "Photocapacitance Spectroscopy Study of Deep-level Defects in Freestanding n-GaN Substrates using Transparent Condutive Polymer Schottkey Contacts", J. Vac. Sci. Technol. B, 29, (2011), p. 023001.
- (28) Y. Nakano, N. Matsuki, Y. Irokawa, and M. Sumiya, "Deep-level Characterization of n-GaN Epitaxial Layers using Transparent Conductive Polyaniline Schottky Contacts", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, (2011), p. 01AD02.
- (29) N. Matsuki, M. Kondo, A. Matsuda, "Novel Network

Control in Hydrogenated Amorphous Silicon by Molecular Beam Deposition Method", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **338-340**, (2004), pp. 382-385.

- (30) N. Matsuki, S. Shimizu, M. Kondo, A. Matsuda, "Unusual Hydrogen Distribution and Its Change in Hydrogenated Amorphous Silicon prepared using Bias Electric-field Molecular Beam Deposition", *Applied Physics Letters*, **89**, (2006), p. 011909.
- (31) N. Matsuki, T.-W. Kim, J. Ohta, H. Fujioka, "Heteroepitaxitial Growth of Gallium Nitride on Muscovite Mica Plates by Pulsed Laser Deposition", *Solid State Communications*, **136**, (2005), pp. 338-341.
- (32) N. Matsuki, R. Ishihara, A. Baiano, K. Beenakker, Investigation of Local Electrical Properties of Coincidence-Site-Lattice boundaries in Location-controlled Silicon Islands using Scanning Capacitance Microscopy, *Applied Physics Letters*, 93, (2008), pp. 062102.
- (33) N. Matsuki, R. Ishihara, K. Beenakker, "Direct Observation of the Electrical Activity of Coincidence-site Lattice Boundaries in Location Controlled Silicon Islands using Scanning Spread Resistance Microscopy", *Journal* of the Society for Information Display, **17**, (2009), pp. 293-297.
- (34) K. Watanabe, N. Matsuki, and H. Fujiwara, "Ellipsometry Characterization of Hydrogenated Amorphous Silicon Layers Formed on Textured Crystalline Silicon Substrates", *Appl. Phys. Express*, **3**, (2010), p. 116604.
- (35) N. Matsuki and H. Fujiwara, "Nondestructive Characterization of Textured a-Si:H/c-Si Heterojunction Solar Cell Structures with Nanometer-scale a-Si:H and In₂O₃:Sn Layers by Spectroscopic Ellipsometry", *J. Appl. Phys.* **114**, (2013), p. 043101.
- (36) Y. Tanaka, N. Matsuki and H. Fujiwara, "Characterization of a-Si:H Thin Layers Incorporated into Textured a-Si:H/c-Si Solar Cell Structures by Spectroscopic Ellipsometry using a Tilt-angle Optical Configuration", *Thin Solid Films* **569**, (2014), pp. 64-69.
- (37) M. Tamakoshi and N. Matsuki, "Impact of Sputter-induced Ion Bombardment at the Heterointerfaces of a-Si:H/c-Si solar cells with Double-layered In₂O₃:Sn Structures", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 54, (2015), p. 08KD09.
- (38) M. Tanaka, M. Taguchi, T. Matsuyama, T. Sawada, S. Tsuda, S. Nakano, H. Hanafusa, and Y. Kuwano, "Development of New a-Si/c-Si Heterojunction Solar Cells: ACJ-HIT (Artificially Constructed Junction-Heterojunction with Intrinsic Thin-Layer)", *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, (1992), pp. 3518-3522.
- (39) A. Richter, M. Hermle, and S. W. Glunz, "Reassessment of the Limiting Efficiency for Crystalline Silicon Solar

Cells", IEEE J. Photovoltaics, 3, (2013), pp. 1184-1191.

- (40)藤原裕之, "分光エリプソメトリー", 丸善出版, (2011).
- (41) A. Uedono, "Vacancy-Boron Complexes in Plasma Immersion Ion-Implanted Si Probed by a Monoenergetic Positron Beam", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49**, (2010), p. 051301
- (42) M. A. Lourenço, A. P. Knights, K. P. Homewood, R. M. Gwilliam, P. J. Simpson, P. Mascher, "A Comparative Study of Vacancies Produced by Proton Implantation of Silicon using Positron Annihilation and Deep Level Transient Spectroscopy", *Nuc. Inst. Method. Phys. Res. B*, **175**, (2001) pp. 300-304.
- (43) F. Tuomisto, I. Makkonen, "Defect Identification in Semiconductors with Positron Annihilation: Experiment and Theory", *Rev. Mod. Phys.*, 85, (2013), pp. 1583-1631.
- (44) A. H. Mahan, D. L. Williamson, B. P. Nelson, and R. S. Crandall, "Small-angle X-ray Scattering Studies of Microvoids in a-SiC:H and a-Si:H", *Solar Cells*, 27, (1989), pp. 465-476.
- (45) Y. J. He, M. Hasegawa, R. Lee, S. Berko, D. Adler, and A. L. Jung, "Positron-annihilation Study of Voids in a-Si and

a-Si:H", Phys. Rev. B, 33, (1986), pp. 5924-5927.

- (46) V. G. Bhide, R. O. Dusane, S. V. Rajarshi, A. D. Shaligram, and S. K. David, "Positron-Lifetime Studies of Hydrogenated Amorphous Silicon", *J. Appl. Phys.*, 62 (1987), pp. 108-116.
- (47) J. Melkens, A. H. M. Semts, S. W. H. Eijt, H. Schut, E. Brück, and M. Zeman, "The Nanostructural Analysis of Hydrogenated Silicon Films based on Positron Annihilation Studies", J. Non-Cryst. Solids, **358**, (2012) 2015.
- (48) G Amarendra, R. Rajaraman, G V. Rao, K. G M. Nair, B. Viswanathan, R. Suzuki, T. Ohdaira, T. Mikado, "Identification of Open-volume Defects in Disordered and Amorphized Si", A Depth-Resolved Positron Annihilation Study", *Phys. Rev. B*, **63**, (2001), p. 224112.
- (49) H. Fujiwara and M. Kondo, "Effects of a Si:H Layer Thicknesses on the Performance of a-Si:H/c-Si Heterojunction Solar Cells", *J. Appl. Physics*, **101**, (2007), p. 054516.
- (50) S. Kageyama, M. Akagawa, and H. Fujiwara, "Dielectric Function of a-Si:H based on Local Network Structures", *Phys Rev. B*, 83, (2011), p. 195205.