

令和 3 年 6 月 7 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05009

研究課題名(和文)メガソーラーを劣化させる電圧誘起ナトリウム集積のその場透過電子顕微鏡法による解明

研究課題名(英文) Potential induced degradation mechanism due to Na impurities in Si megasolar systems investigated by in-situ transmission electron microscopy

研究代表者

大野 裕 (Yutaka, Ohno)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：80243129

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：透過電子顕微鏡法と第一原理計算より、p型シリコンには格子間ナトリウムが多量に導入でき、それらが積層欠陥と相互作用して積層欠陥エネルギーを下げるため、ナトリウムの移動・集積過程はシリコンの極性やフェルミ準位、小数キャリア密度に依存することを示した。また、積層欠陥や粒界が存在する実用太陽電池用のボロン添加p型ハイパフォーマンスシリコン多結晶において、ナトリウムは積層欠陥・粒界と優先的に反応し、その反応性は粒界エネルギーと相関があり、低エネルギーの $3\{111\}$ 粒界や積層欠陥よりも高エネルギーのランダム粒界や高角度粒界の方が反応性が高いことが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

太陽電池中のナトリウムの移動・集積過程は、モジュール構造(ガラス、封止材の材質)、セル構造(基板、極性、キャリア濃度)、外部環境(雰囲気、電圧、光照射の条件)に複雑に依存する。セル化・モジュール化されていないシリコン単結晶へ意図的に積層欠陥とナトリウムを添加することで、シリコンの極性やフェルミ準位、小数キャリア密度に依存するナトリウムの移動・集積の素過程が初めて明らかになった。また、ナトリウムは積層欠陥だけでなく一般の粒界とも反応し、その反応性は粒界エネルギーに依存することも分かった。これらは、ナトリウムに関連する電圧誘起劣化が生じにくいシリコン太陽電池セルを設計する上で重要な情報である。

研究成果の概要(英文)：Transmission electron microscopy combined with ab initio calculations reveals that, Na atoms would agglomerate at stacking faults (SFs) under an electronic interaction, reducing the SF formation energy. The energy would decrease with the decrease of the Fermi level: it is reduced by more than 10 mJ/m^2 in p-type Si, whereas it was barely reduced in n-type Si. Owing to the energy reduction, Na atoms agglomerating at SFs in p-type Si are stable compared with those in n-type Si. It is also shown that Na atoms preferentially interact with grain boundaries (GBs), as well as with SFs, and the degree of the GB interaction would be related to the GB energy; the degree is high for GBs with a high GB energy such as random-angle GBs, and it is low for GBs with a low GB energy such as $3\{111\}$ GBs and SFs.

研究分野：格子欠陥物理

キーワード：電圧誘起ナトリウム集積 シリコン太陽電池 メガソーラー

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

化石燃料の消費に伴うエネルギー資源問題と地球環境問題、東日本大震災に伴う原発事故に端を発した原子力発電問題などエネルギーを取り巻く情勢の変化により、再生可能エネルギーの導入が世界的に進められている。国内では、再生可能エネルギーの固定価格買取制度で採算性が確保された結果、出力 1 メガワット以上の大規模太陽光発電施設（メガソーラー）の建設が 2012 年より加速された。現在まで全国約 300 ヶ所にメガソーラーが建設され、大型原発 2 基分に相当する 2500 メガワット程度の電気がようやく発電できるようになった。

メガソーラーのさらなる普及には、高生産性と高品質を両立した長寿命・高信頼性かつコスト効率の高い太陽電池モジュールの開発が求められる。多数の太陽電池モジュールを直列接続で運用するメガソーラーに固有の問題として、太陽電池モジュールの接地されたフレームと太陽電池セルとの間の高電位差に起因する発電効率の低下（電圧誘起劣化）の問題が顕在化してきた。これは、モジュール表面のカバーガラスに存在するナトリウム（Na）が高い電圧の影響でセルの表面・内部に移動・集積され、その影響によって pn 接合の短絡や電流漏れなどが生じるため、と考えられている。現在販売されている太陽電池モジュールは高絶縁性封止材の適用など対症療法的対策により劣化の度合いを抑えているが、Na の移動・集積の機構は本質的には分かっていない。大規模化（高電圧化）が進むメガソーラーの長寿命・高信頼性の確立には、Na の移動・集積機構を基礎学術的に解明し、抑止策を講ずる必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、産業用太陽電池の 9 割以上を占めるシリコン（Si）基板を用いた太陽電池の電圧誘起劣化に焦点を絞る。p 型 Si 基板を用いた太陽電池では、Na が太陽電池セル内の積層欠陥に析出し、表面 n 型エミッタ層を貫く導電経路となり発電効率が減少すると考えられている [Sol. Energy Mater. Sol. Cells 120 (2014) 383 他]。一方で、n 型基板を用いた太陽電池では、導電経路形成と異なる劣化現象が見られ [APEX9 (2016) 112301 他]、Na は積層欠陥に析出せずセル内に広範囲に集積すると推測されている。この劣化は可逆的で、無電圧あるいは逆電圧印加状態でモジュールを放置、または加熱すると回復する [AIST, 応物 2016 他]。また、劣化・回復ともにその度合いは光照射により変化する [AIST, 応物 2017 他]。これらの依存性を定量評価して Na の Si 中での移動・集積機構を理解し、セル構造と環境に依存する電圧誘起劣化の包括的な抑止策の提案へと繋げることを目的とする。

3. 研究の方法

チョクラルスキー法により任意濃度のドーパントを添加して極性とキャリア密度を制御した Si 結晶を育成し、塑性変形により積層欠陥リボン（拡張転位）を導入した [大野ら：APL95 (2009) 091915]。積層欠陥を含む Si 結晶と Na をそれぞれるつぽに入れ不活性ガスと共に反応容器に封入し、ナトリウムの融点（約 100 度）より高温の 700℃で加熱することで Si と Na を反応させ [J. Ceram. Soc. Japan. 122 (2014) 971]、熱拡散によって Si 結晶内部に侵入させた。加熱後、Si 結晶表面に形成される水溶性の Na 化合物を水洗により除去し、表面形態および組成分布を走査電子顕微鏡法 (SEM) で調べた。積層欠陥のモフォロジーと構造を透過電子顕微鏡 (TEM) 法、組成分布を走査透過電子顕微鏡 (STEM) を用いたエネルギー分散 X 線分光 (EDS) 法および 3 次元アトムプローブトモグラフィ (APT) 法で評価した。同様の手法を実用太陽電池用 Si にも適用し、Na の挙動を評価した。

4. 研究成果

リン添加 n 型シリコン (n-Si) とボロン添加 p 型シリコン (p-Si) に高温での塑性変形で積層欠陥リボン（部分転位対）を導入し、Na フラックス結晶育成法によって Na を添加すると p-Si のみリボン幅が広がることを TEM 法で確認した (図 1)。第一原理計算より、1) Na はフェルミレベルに依存せず格子間位置に安定に存在し、格子間 Na の形成エネルギーは p-Si で低い（導入されやすい）、2) Na は積層欠陥に隣接した格子間サイトに存在する場合が最安定で、その結合エネルギーはフェルミ準位に依存しない、ことを示した。これらの結果より、p-Si には格子間 Na が多量に導入でき、それらの Na が積層欠陥と相互作用して結合エネルギーの分だけ積層欠陥エネルギーが下がるためにリボン幅が広がる、と説明された (大野、森戸ら：APEX11 (2018) 061303)。これより、Si における積層欠陥への Na の移動・集積の過程が Si の極性やフェルミ準位、小数キャリア密度に依存性することが実験・理論の両面から初めて明らかになった。この移動・集積過程は、Na に関連する電圧誘起劣化発生を抑制する太陽電池セルを設計する上で重要な知見である。

次に、積層欠陥や結晶粒界が存在する実用太陽電池用のボロン添加 p 型ハイパフォーマンス多結晶シリコン (hp-Si) を準備し、Na フラックス結晶育成法により Na を添加して積層欠陥・結晶粒界と Na の相互作用の評価を進めた。hp-Si と Na を不活性ガス（窒素）と共に反応容器に封入し、Na の融点より高温で加熱すると Si 表面が Na と反応して水溶性の Na シリサイドに変化

する。このシリサイドは水洗で除去できるため、反応性が異なる領域はピットやヒロックとして観察される。積層欠陥・結晶粒界が表面に露頭している領域はピットとして観測されることから、Na は積層欠陥・結晶粒界と優先的に反応することが示された。これは図1の TEM 観察の結果と一致する。その反応性は粒界エネルギーと相関があり、 $\Sigma 3\{111\}$ 粒界や積層欠陥に比べランダム粒界や高 Σ 値粒界でピットが深いことが分かった(図2)。この結果はNaが積層欠陥だけでなく粒界エネルギーの高い高次粒界にも集積することを示しており、セル構造に依存する電圧誘起劣化過程の理解の一助となる。

STEM法と3次元APT法で積層欠陥におけるNaの集積状態の評価を試みた。孤立した積層欠陥リボンを含む100nmサイズのSTEM・APT試料を作成することは困難なため、積層欠陥リボンが面上に配列した小傾角粒界が存在するhp-Siウエハを準備して、Naフラックス結晶育成法でNaを添加した。また、北陸先端大学・大平圭介博士のご協力により、ウエハにカバーガラスを設置して試料とガラス表面間に高電圧を印加することで電圧誘起劣化が生じる状態を再現し、意図的にNaを添加したウエハも準備した。積層欠陥リボン列の位置をSEMで同定し、積層欠陥リボンを含むTEM・APT試料を室温での汎用FIB加工法で作成して組成の解析を進めたが、リボンの近傍でNaは検知されなかった。FIB加工中に熱や電子励起の影響でNaが積層欠陥から離散した可能性があるため、FIB照射の影響を抑制する低温FIB加工法を開発し(図3、大野ら: APEX14(2021)041003; JJAP59(2020)SBBB05)、組成の評価を進めたが、Naは検知されなかった。これより、Naの集積濃度は検知限界(10~1ppm)より低いと考えられる。そのため、原子・電子レベルでの集積機構の解明に必要な、積層欠陥・粒界近傍におけるNaの集積状態のSTEM・APT法での評価は実現できなかった。

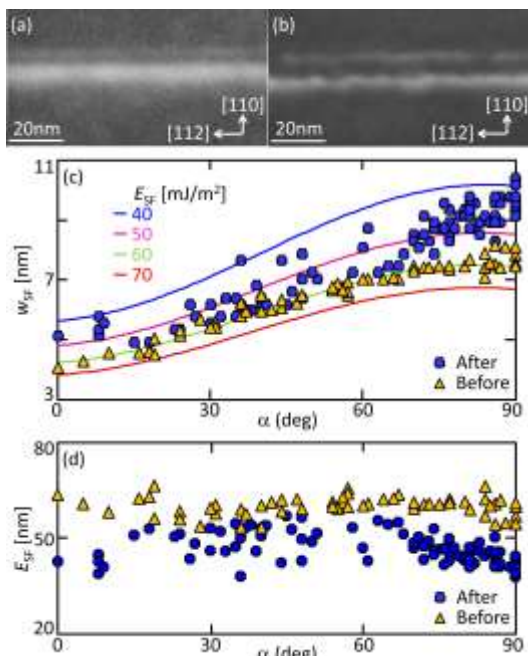


Fig. 1 (a) TEM of stacking fault (SF) ribbon (a) before and (b) after Na doping. (c) SF width and (d) SF energy vs. direction of Burgers vector. [APEX11(2018)061303]

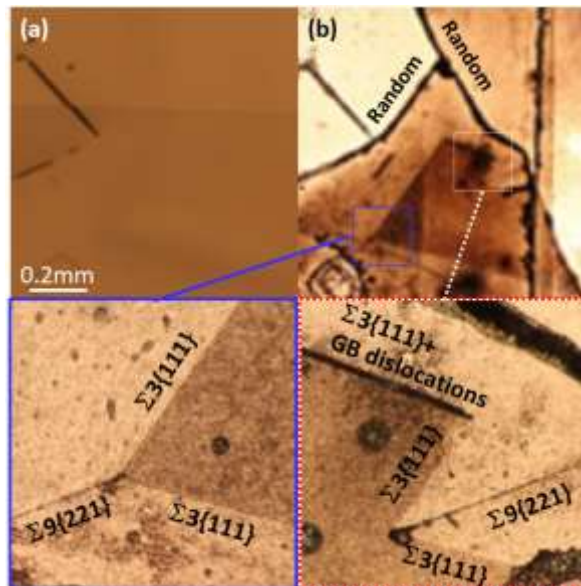


Fig.2 Optical micrographs of a hp-Si wafer (a) before and (b) after Na doping. After doping, GBs are observed as grooves on the wafer. The depth of the grooves is deep for random and asymmetric $\Sigma 3\{111\}$ GBs with GB dislocations, while it is shallow for pure $\Sigma 3\{111\}$ GBs and $\Sigma 9\{221\}$ GBs.

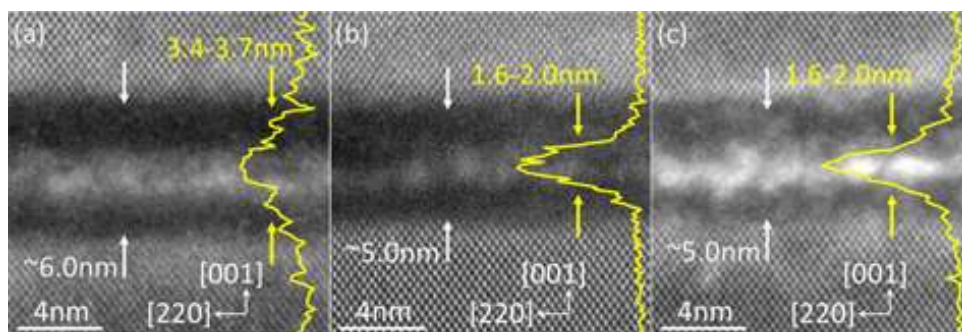


Fig.3 Electron micrographs of a direct-bonded Si/Si homointerface taken with a specimen fabricated by FIB milling operated at (a) RT or (b) $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$, or (c) with a damage-free specimen fabricated by CMP. The yellow graph inserted in each figure indicates an intensity profile of X-rays due to Fe atoms across the interface.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Y. Ohno, J. Ren, S. Tanaka, M. Kohyama, K. Inoue, Y. Shimizu, Y. Nagai, H. Yoshida	4. 巻 14
2. 論文標題 Insight into segregation sites for oxygen impurities at grain boundaries in silicon	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 041003/1-4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1882-0786/abe80d	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Y. Ohno, J. Liang, N. Shigekawa, H. Yoshida, S. Takeda, R. Miyagawa, Y. Shimizu, Y. Nagai	4. 巻 525
2. 論文標題 Chemical bonding at room temperature via surface activation to fabricate low-resistance GaAs/Si heterointerfaces	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Surface Science	6. 最初と最後の頁 146610/1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apsusc.2020.146610	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Ohno Yutaka, Yoshida Hideto, Kamiuchi Naoto, Aso Ryotaro, Takeda Seiji, Shimizu Yasuo, Nagai Yasuyoshi, Liang Jianbo, Shigekawa Naoteru	4. 巻 59
2. 論文標題 Impact of focused ion beam on structural and compositional analysis of interfaces fabricated by surface activated bonding	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SBBB05 ~ SBBB05
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab4b15	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Ohno Yutaka, Yoshida Hideto, Kamiuchi Naoto, Aso Ryotaro, Takeda Seiji, Shimizu Yasuo, Ebisawa Naoki, Nagai Yasuyoshi, Liang Jianbo, Shigekawa Naoteru	4. 巻 -
2. 論文標題 Artifacts in the structural analysis of SAB-fabricated interfaces by using focused ion beam	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Proceedings of the 6th International IEEE Workshop on Low Temperature Bonding for 3D Integration	6. 最初と最後の頁 55 ~ 55
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.23919/LTB-3D.2019.8735379	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Ohno, H. Morito, K. Kutsukake, I. Yonenaga, T. Yokoi, A. Nakamura, K. Matsunaga	4. 巻 11
2. 論文標題 Interaction of sodium atoms with stacking faults in silicon with different Fermi levels	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 061303/1-4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/APEX.11.061303	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 8件)

1. 発表者名 大野裕
2. 発表標題 低温FIB法とアトムプローブ・STEM複合法による半導体粒界の構造・組成精密評価
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第77回学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Y. Ohno, J. Liang, Y. Shimizu, H. Yoshida, N. Shigekawa
2. 発表標題 Formation process of high thermal-stability diamond/Si and diamond/GaAs heterointerfaces by surface activated bonding
3. 学会等名 Materials Research Society (MRS) 2020 Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Y. Ohno, J. Liang, N. Shigekawa, H. Yoshida, R. Miyagawa, Y. Shimizu, Y. Nagai
2. 発表標題 Microscopic picture of direct bonding via surface activation for low-resistance Si/wide-gap semiconductor heterointerfaces
3. 学会等名 Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid State Science (PRIME) 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大野裕
2. 発表標題 表面活性化接合法で作成したSi/ワイドギャップ半導体ヘテロ界面の微視的描像
3. 学会等名 独立行政法人日本学術振興会接合界面創成技術第191委員会 第28回研究会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大野裕, 梁劍波, 吉田秀人, 清水康雄, 永井康介, 重川直輝
2. 発表標題 低温FIB-断面STEM法によるSi/Diamond表面活性化接合界面の構造評価
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大野裕
2. 発表標題 結晶学および計算科学によるSiとNaの反応機構の解明
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大野裕
2. 発表標題 表面活性化のためのAr原子線照射がSi/GaAs接合界面の構造に及ぼす影響
3. 学会等名 独立行政法人日本学術振興会接合界面創成技術第191委員会 第22回研究会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名	Y. Ohno, H. Yoshida, N. Kamiuchi, R. Aso, S. Takeda, Y. Shimizu, N. Ebisawa, Y. Nagai, J. Liang, N. Shigekawa
2. 発表標題	Artifacts in the structural analysis of SAB-fabricated interfaces by using focused ion beam
3. 学会等名	6th International Workshop on Low Temperature Bonding for 3D Integration (LTB-3D 2019) (国際学会)
4. 発表年	2019年

1. 発表者名	Y. Ohno, H. Yoshida, N. Kamiuchi, R. Aso, S. Takeda, Y. Shimizu, N. Ebisawa, Y. Nagai, J. Liang, N. Shigekawa
2. 発表標題	Impact of focused ion beam in the structural analysis of semiconductor interfaces fabricated by surface activated bonding
3. 学会等名	30th International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS30) (国際学会)
4. 発表年	2019年

1. 発表者名	Y. Ohno, Y. Shimizu, Y. Nagai, R. Aso, N. Kamiuchi, H. Yoshida, J. Liang, N. Shigekawa
2. 発表標題	Atomistic structure of Si/GaAs heterointerfaces fabricated by surface activated bonding revealed by STEM combined with low-temperature FIB
3. 学会等名	Materials Research Society (MRS) 2019 Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年	2019年

1. 発表者名	大野裕, 清水康雄, 海老澤直樹, 永井康介, 吉田秀人, 神内直人, 麻生亮太郎, 竹田精治, 梁劍波, 重川直輝
2. 発表標題	収束イオン線を用いた半導体界面の解析におけるアーチファクト
3. 学会等名	日本顕微鏡学会第75回学術講演会
4. 発表年	2019年

1. 発表者名 大野裕, 清水康雄, 永井康介, 麻生亮太郎, 神内直人, 吉田秀人, 梁劍波, 重川直輝
2. 発表標題 表面活性化接合で作成したSi/GaAs界面の低温FIB法による断面TEM評価
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Ohno, H. Morito, K. Kutsukake, I. Yonenaga
2. 発表標題 Interaction of sodium atoms with stacking faults in silicon crystals with different doping levels
3. 学会等名 10th International Workshop on Crystalline Silicon for Solar Cells (CSCC-10) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Y. Ohno, H. Morito, I. Yonenaga, T. Yokoi, A. Nakamura, K. Matsunaga
2. 発表標題 Interaction of Na atoms with stacking faults in Si with different Fermi levels
3. 学会等名 Extended Defects in Semiconductors (EDS) 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Y. Ohno, H. Morito, K. Kutsukake, I. Yonenaga, T. Yokoi, A. Nakamura, K. Matsunaga
2. 発表標題 Stability of Na atoms at stacking faults in Si depending on the Fermi level
3. 学会等名 Materials Research Society (MRS) 2018 Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	森戸 春彦 (Morito Haruhiko) (80463800)	東北大学・金属材料研究所・准教授 (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------