

Cu(InGa)Se₂ 層上に形成した半導体バッファ層の局所構造に関する研究 Study on local structures around Zn element in buffer layers formed on Cu(InGa)Se₂ layer

伊崎 昌伸, 笹野 順司, 太田 貴之, 斎藤 尊正, 杉山 真也, 本村 賢次朗

Masanobu Izaki, Junji Sasano, Takashi Ohta, Takamasa Saitoh, Sinya Sugiyama, Kenjiro Motomura

豊橋技術科学大学

Toyohashi University of Technology

Cu(InGa)Se₂ 基板上に化学溶液析出(CBD)法により形成したバンドギャップ 3.7eV の Zn(O,S)層の Zn 原子周囲の局所構造におよぼす膜厚ならびに加熱処理条件の影響を明らかにするために, Zn K-edge について XAFS 測定を行った。CBD 法により作製した Zn(O,S)膜では, 膜厚ならびに加熱処理条件によらず, 第一配位位置に Zn-O と Zn-S 結合から成るピークが認められたが, 膜厚の増加に伴い Zn-O ピークが強くなり, Zn-S ピークは弱くなった。また, 膜厚 100nm-Zn(O,S)層では, Zn(OH)₂ に類似した配位構造が認められたが, 50nm では ZnS ならびに ZnO に類似した配位構造が認められたことから, CBD 法により作製した Zn(O,S)層は Zn(OH)₂/Zn(O,S)の 2 層構造であることが明らかになった。また, 大気中ならびに真空中で加熱することによって, ZnO もしくは ZnS に変態した。

キーワード: 太陽電池, 酸化物, 半導体, バッファ層, Zn(O,S)

背景と研究目的:

太陽電池は二酸化炭素排出量削減や新規雇用の創出など社会の継続的発展のためには不可欠となっている。従来からの Si 系太陽電池に加え, 変換効率が高く次世代太陽電池として期待され積極的な研究開発が行われてきた Cu(InGa)Se₂(CIGS)系太陽電池が 2007 年から実用化された。CIGS 系太陽電池の実用変換効率は約 20%であり, 理論変換効率である 28%よりも低い。この原因として, CIGS 太陽電池のバッファ層である CdS 層が CIGS 層中で生成する電子の運動を妨げていることが挙げられている。これは, CdS のイオン化エネルギーが 4.3eV と大きいことが要因であり, 2.9~3.8eV のイオン化エネルギーを有する半導体層を用いることによって変換効率の向上が実現できる。イオン化エネルギーが 3.8 ならびに 3.3eV の ZnO ならびに Cu₂O がバッファ層候補となる。また, CdS 層は RoHS 指令によりヨーロッパでは利用が制限されつつある。

申請者は, CdS 層の形成技術として利用されている化学溶液析出法(CBD)によって, Zn(O,S)層 [1]ならびに Cu-O-S 層[2]を形成することに成功し, これらの層をバッファ層とする CIGS 太陽電池を構築し, 光電変換機能を確認した。Zn(O,S)系においては, O/S 比によってバンドギャップエネルギーが 2.7~3.7eV の範囲で変化することから, バンドギャップならびに膜厚を最適化することによって, CdS を用いた CIGS 太陽電池に匹敵する変換効率 13.6%が得られているが, バンドギャップ, 膜厚ならびに加熱処理条件によって大きく変化することも明らかとなっている。このようなバンドギャップ制御可能なバッファ層材料の出現は, 高開放電圧を実現するワイドバンドギャップ CIGS 層の利用を可能とすることから, CIGS 太陽電池の性能を大きく改善できる可能性がある。しかし, Zn(O,S)膜の構造においては, X 線回折および電子線回折により明瞭な回折図形が得られず構造に関する情報を得ることができないことから, バンドギャップとの相関ならびに CIGS 太陽電池の変換効率との相関と原因については明らかになっていない。また, Zn(O,S)層の局所構造が, ガラス基板と CIGS 基板によって異なることが明らかになったことから, CIGS 太陽電池の変換効率との相関を明らかにするためには, CIGS 層上に形成した Zn(O,S)層について検討する必要がある。

そこで, 本研究では, Zn(O,S)層のバンドギャップエネルギーならびに CIGS 太陽電池の変換効

率と局所構造との相関を明らかにするために、化学溶液析出法によって CIGS 基板上に形成した Zn(O,S)層の局所構造に及ぼす膜厚ならびに加熱処理条件の影響を、XAFS ならびに XANES 測定を行うことによって検討した。今回の測定では、測定時間の関係でバンドギャップ 3.7eV の Zn(O,S)層についてのみ検討した。

実験：

Zn(O,S)層は、硝酸亜鉛とチオ尿素を含有するアンモニアアルカリ性水溶液に Cu(InGa)Se₂/Mo 基板を浸漬することによって化学的に形成した。また、製膜後の加熱は大気中ならびに Ar 雰囲気中で 300 ならびに 500°Cで行った。Zn 原子の局所構造ならびに状態は、XANES と EXAFS スペクトルを解析することによって調べた。Zn(O,S)については Zn K-edge (9,660eV) を、斜入射試料台を用いて試料面に対して 4° で入射し、19 素子 SSD 半導体検出器を用いて蛍光 X 線を測定した。エネルギー校正は、Cu K-edge のプリエッジのエネルギーを基準として行った。標準試料には、ZnO, ZnS を用いた。

結果および考察：

図 1 に、CIGS 基板上に形成した膜厚 20nm, 50nm, 100nm の Zn(O,S)層ならびに ZnO, ZnS 標準試料の Zn 原子周囲の動径分布関数 (RDF) を示す。ウルツァイト構造を有する ZnO では、約 1.5 ならびに約 3.0Åにピークがあり、第一配位位置には 4 個の O 原子が配位している。また、ウルツァイト構造を有する ZnS では約 2 ならびに 3.7Åにピークが認められる。

20-nm-Zn(O,S)膜では、第一配位に Zn-O 結合によるピークが 1.47 および Zn-S 結合によるピークが 1.84Åに認められるが、2.4Å以上では明瞭なピークは認められない。2.4Å以上では明瞭なピークは認められない。50-nm-Zn(O,S)層では、第一配位における 1.44 ならびに 1.84Åにおけるピークは認められ、その強度比も 20nm の場合にほぼ等しい。また、2.49 および 2.85Åに Zn-S-Zn ならびに Zn-O-Zn による強度の小さいピークが認められる。また、3.3Å付近にも強度の小さいピークが認められる。100-nm-Zn(O,S)層では、1.86Å付近のピークは不明瞭なショルダーとなり、第一配位のピーク位置は 1.56Åとなり、配位距離が Zn-O 結合に比べ大きくなっている。また、3.40Åにも強度の小さいピークが認められる。本研究で標準試料として測定した ZnO ならびに ZnS では相当する配位構造は認められない。Lincot らは、単斜晶系構造を有する Zn(OH)₂ の RDF では、1.55Åに Zn-OH 結合、3.3Åに Zn-OH-Zn 結合によるピークが認められることを報告している[3]。100-nm-Zn(O,S)層で認められるピークはいずれも Zn(OH)₂ についての報告値に近い。本実験で用いた Zn(O,S)層の厚さは 100nm 以下であり、入射角を 4° としていることから、X 線の浸入深さは試料厚よりも十分に大きいことから、本実験で得られた RDF は平均構造であり、100-nm-Zn(O,S)の RDF には、50-nm-Zn(O,S)の RDF も含まれていることになる。そこで、100-nm-Zn(O,S)の RDF から 50-nm-Zn(O,S)の RDF の差を求めた結果、

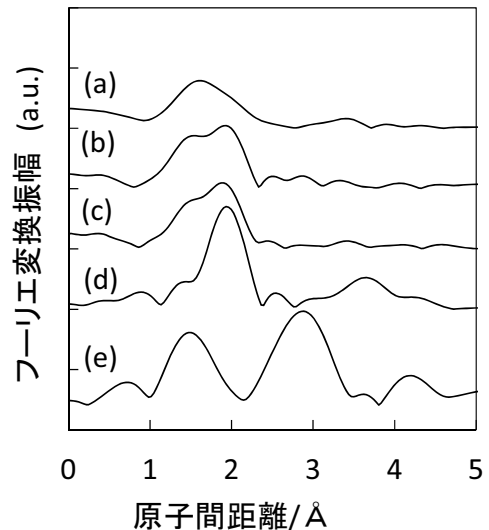


図1 膜厚100-(a), 50-(b), 20-nm(c)の Zn(O,S)層ならびにZnS(d)およびZnO(e)標準試料の動径分布関数.

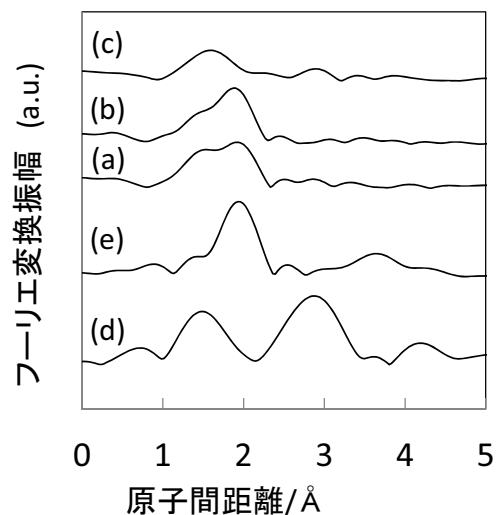


図2 製膜したまま(a)ならびに573(b)および773K(c)大気中で加熱したZn(O,S)層ならびにZnO(d)およびZnS(e)標準試料の動径分布関数.

1.56 Å と 3.31 Å に明瞭なピークを持つ差分 RDF が得られた。このピーク位置は、Lincot らが報告している $\text{Zn}(\text{OH})_2$ に極めて近い。50-nm- $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ における全てのピークは、 ZnO ならびに ZnS により同定することが出来ることから、 ZnO ならびに ZnS に類似した局所構造を有しているが、ピークの強度比が標準試料と大きく異なることから、理想的な原子配列は有しておらず、乱れていることを示唆している。しかし、20nm では 2.4 Å 以上で明瞭なピークが認められないことから、50nm までの成長の過程で発達していることを示している。また、第一配位の 1.45 Å ならびに 1.85 Å 付近のピークの強度比は、20nm および 50nm ではほぼ同じであることから、 Zn 原子に配位している O ならびに S の配位距離ならびに配位数はほぼ同じと考えられる。以上のことから、 $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ 層の局所構造ならびに S 含有率は膜厚と共に変化し、50nm- $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ はウルツァイト構造を有する $\text{ZnO}_x\text{S}_{1-x}$ 、100-nm- $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ は $\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{ZnO}_x\text{S}_{1-x}$ 積層体と考えられた。 $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ 層のバンドギャップは、 O/S 比によって変化することが明らかとなっていることから、本結果は $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ のバンドギャップが膜厚方向で変化していることも示唆している。

図 2 に、大気中 573K、773K 加熱前後の 50-nm- $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ 層の RDF ならびに ZnO 、 ZnS 標準試料の RDF を示す。大気中 773K で加熱した $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ 層では、 Zn-S ならびに Zn-S-Zn 結合によるピークは消失し、 Zn-O ならびに Zn-O-Zn 結合によるピークのみが認められる。第一配位の Zn-O の配位距離は、 ZnO 標準試料よりも大きく、 ZnO 格子中にイオン半径の大きな S が固溶していることを示唆している。図 3 には、 Ar 中で 573K、773K 加熱した 50-nm- $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ 層の RDF を示す。 Ar 雰囲気中、773K では、大気中とは大きく異なり、 Zn-O ならびに Zn-O-Zn 結合によるピークは消失し、 Zn-S 結合による 1.56 Å のピークのみとなり、 Zn-S-Zn 結合も認められなくなった。

今後の課題：

今回の測定では主に、CIGS 基板上に形成したバンドギャップが 3.7eV の $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ 層の局所構造におよぼす膜厚ならびに加熱条件の影響を、XAFS ならびに XANES 測定を行うことによって検討した。その結果、 $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ 層の構造は、膜厚によって変化し、50nm ではウルツァイト構造の $\text{ZnO}_x\text{S}_{1-x}$ 化合物であったが、100nm では $\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{ZnO}_x\text{S}_{1-x}$ 積層体構造であることが明らかとなった。CIGS 太陽電池の変換効率は、膜厚 20,50,100nm において大きく変化し、100nm では起電力を確認出来なかった。このことは、膜厚の増加に加え、表面での $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の存在によるものと推察される。また、加熱処理温度や加熱雰囲気によって、 $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ 層の局所構造も大きく変化することが明らかとなった。

また、今回の測定では 20nm という極めて薄い薄膜においても斜入射-19 素子 SSD からなる光学系によって測定が可能であることが明らかとなったが、6 時間程度の積算が必要であることも明らかとなった。今回の測定では、測定時間の関係で 3.7eV- $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ 層の測定のみとなったが、バンドギャップが CIGS 太陽電池の変換効率に大きな影響を及ぼすことが明らかとなっていることからまた、今後バンドギャップの異なる $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ 層における膜厚方向の局所構造変化を検討する必要がある。

参考文献：

- [1] Y. Kusano, J. Sasano, T. Shinagawa, S. Ishizuka, S. Niki, M. Izaki, The 217th Meeting of The Electrochemical Society (Vancouver, April 2010).
- [2] M. Izaki, Y. Yamane, J. Sasano, T. Shinagawa, M. Inoue, *Electrochem. Solid State Lett.*, 14, D30 (2011).
- [3] B. Mokii, Y. Charreire, R. Cortes, D. Lincot, *Thin Solid Films*, 288, 21 (1996).

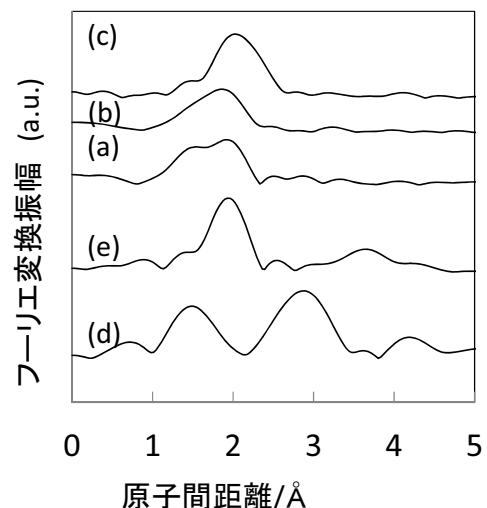


図3 製膜したまま(a)ならびに573(b)および773K(c)Ar中で加熱した $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ 層ならびに ZnO (d)および ZnS (e)標準試料の動径分布関数.