

Zn(S,O,OH)バッファの電子構造と CIGS 電池特性の関連性の検討

Study of Relationship between Electronic Structure of Zn(S, O, OH) Buffer and Performance of CIGS-based Cells

鹿児島大¹, 産総研² °森田 英揮¹, 帖地 宏典¹, 吉本 翔¹, 桐原 彬嘉¹,

寺田 教男^{1,2}, 柴田 肇², 仁木 栄²

Kagoshima Univ.¹, AIST² °H. Morita¹, K. Chochi¹, S. Yoshimoto¹, A. Kiriara¹,

N. Terada^{1,2}, H. Shibata² and S. Niki²

E-mail: k7821288@kadai.jp

はじめに Zn 系酸硫化物膜はワイドギャップ CIGS との電子構造のチューニングが可能であることと社会的受容性から重要なバッファ材料となっている。我々は、CBD 法による一部の Zn 系膜が疑似エピタキシャル的に成長した成長初期領域では CIGS との S/(S+O)比が比較的高い領域で界面バンドオフセットが適正となる電子構造をとること、一方、OH 基濃度の増大した場合は禁制帯幅 E_g の著しい拡張が生じることを報告してきた。今回、膜全体が微結晶構造をとる CBD-Zn(S, O, OH)バッファの電子構造を評価することにより、CBD-Zn 系バッファの電子構造の特徴を検討するとともに、変換効率との関係を調べたので報告する。

実験 CIGS/Mo/SLG 基板上に CBD 成長した厚さ 3~10 nm、Zn(S, O, OH)層をバッファ試料とし、XPS により組成・化学的結合状態を、UPS、IPES によりバンド端位置を評価した。また、変換効率は同一条件で形成された厚さ 25~50nm のバッファを用いた電池で評価した。

結果・考察 図 1 に S/Zn ~ 0.4 の微結晶構造試料の O 1s 領域 XPS スペクトル(a)、IPES スペクトルの時間変化(b)のバッファ層厚依存性を示す。層厚 3 nm の成長初期領域における酸素化学種は OH 基由来成分が支配的であり、10 nm 厚においても同成分が過半を占めている。3 nm 試料の伝導帯下端 CBM は as-received 状態における 1.6 eV から IPES 測定時間の増大に伴い、大幅な低下を示す。10 nm 試料では as-received 状態の CBM が下降しているものの、最終的な CBM は約 0.8~0.9 eV と一致した。TEM 観察で CIGS 層と平行した格子縞が観測され、ほぼ等しい S/Zn 比を持つ Zn 系バッファの成長初期領域では酸化物由来成分が支配的で、その CBM が物理堆積膜と同等の 0.5~0.6 eV にあり且つ IPES 測定時間に対してほぼ一定であることと比較すると、これらの結果は高い CBM が水酸化物混在に由来することを再確認するものであるとともに、i) CBD-Zn(S, O, OH) への OH 基の取り込みが成長様式・結晶性に強く依存すること、ii) IPES における十数 eV までの電子線照射・若干の温度上昇等により脱水反応が誘起されること、iii) 微結晶構造では CBM 上昇効果が残存し易いことを示している。このような試料では S/Zn 比の増大に伴い CBM の上昇し、S/Zn ~ 0.6 試料では安定化後にも CBM ~ 1.9 eV と ZnS に近い、CIGS 層との界面で顕著な電子伝導障壁が形成する値となる。エピタキシャル的構造のバッファを用いた電池が S/Zn = 0.6 ~ 0.8 で変換効率 14.5 ~ 18 %を示すのに対し、今回測定した S/Zn 比 = 0.42, 0.55, 0.58 の微結晶 Zn 系バッファ/CIGS 接合を用いた電池は、それぞれ、15.8, 13.5, 2.3 %の変換効率を示した。以上の結果は OH 基含有バッファを用いる電池で優れた特性を得るには、S/(S+O)比をバンドギャップ最小点近くとすることで CBM 上昇を補償する必要があることを示しており、バッファ/CIGS 界面伝導帯制御の一般的重要性を示している。

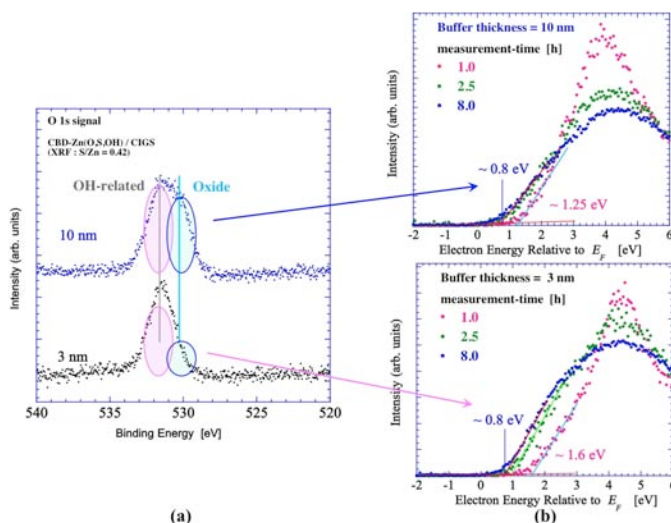


Fig.1 O 1s XPS signals (a) and variation of IPES spectra of "nano-crystalline" Zn(S, O, OH) buffer with measurement time (b).