

CIGS, CdS/CIGS on ポリマー基板の電子構造の *in-situ* PES/IPES 評価Study of Electronic Structure of CIGS and CdS/CIGS on Polymer Substrate by *in-situ* PES/IPES

鹿児島大¹, 産総研², 福山 貴之¹, 吉本 翔¹, 帖地 宏典¹, 佐々木 一成¹, 諏訪原 裕貴¹, 光永 将宏¹,
柴田 肇², 松原 浩司², 仁木 栄², 寺田 教男^{1,2}
Kagoshima Univ.¹, AIST², T. Fukuyama¹, S. Yoshimoto¹, K. Chochi¹, K. Sasaki¹, Y. Suwahara¹, M. Mitsunaga¹,
H. Shibata², K. Matsubara², S. Niki² and N. Terada^{1,2} e-mail: k9483808@kadai.jp

はじめに CIGS 系太陽電池において、ポリマー基板上に形成された電池で 20.8% の高い変換効率が報告されている。そこでは、低い形成温度を踏まえた作成条件の設定、成長後処理の導入による CIGS 表層の改質等の重要性が指摘されている。これらによる CIGS 層内表層領域のバンド傾斜及びバッファ/CIGS 界面におけるバンド接続等の変化が電池特性変化のルートの一つとなっていることが推定され、優れた電池特性の起源の解明及び変換効率の一層の向上にむけた作業原理の導出には、ポリマー基板上の CIGS 層、その後処理表面およびバッファとの界面の電子構造の評価が有益と考えられる。今回、その第一段階としてポリマー基板上に形成された CIGS 層表面の電子構造及び蒸着 CdS 層との界面バンド接続の *in-situ* 正・逆光電子分光による評価を行ったので報告する。

実験 Mo/ポリマー基板上に三段階蒸着法：第二、第三段階目成長温度 500 °C 未満 で成長させた CIGS 光吸収層; Ga/III 比 = 0.25, 0.38 を試料とし、真空パックを用いた搬送後、不活性雰囲気 (O₂, N₂ < 20 ppb, H₂O < 200 ppb) で開封し、大気露出無しで評価システムに導入した。試料表面について X 線光電子分光 XPS による組成、内殻準位の評価、紫外光電子分光 UPS、逆光電子分光 IPES による価電子帯、伝導帯評価を行い、続いて、同一の超高真空中で CdS バッファの逐次蒸着・電子構造評価を繰り返し、CdS 層厚依存性から界面バンド接続を評価した。

結果 上記のハンドリングにより、いずれの CIGS 層においても O, C 内殻信号が検出限界程度の清浄表面が得られた。この表面の組成は Cu: III: Se 組成比が若干 Se-rich な 1:3:5 の領域が大部分を占めるものの、一部ほぼ 1:1:2 となる領域が混在していた。エッチング-XPS による深さ方向分析を行ったところ、1:3:5 組成比領域の厚さは 10 nm 以下と薄いこと、これに続く内部領域はほぼ 1:1:2 の組成比を持つことが見出された。Figure 1. に両領域の UPS スペクトルを示す。1:3:5 領域の価電子帯上端 (VBM) は 1:1:2 領域に比べて約 0.3 eV 低エネルギー側に位置にする。一方、伝導帯下端 (CBM) は、深さ方向の組成変動によりバンド端がブロードなものの、両領域とも 0.8 ~ 0.9 eV であった。VBM の選択的下降は Cu 欠損 Ordered Vacancy Compound (OVC) の特徴であり、これらの結果は低温成膜 CIGS 表層が OVC 相を主成分とすることを示している。Figure 2. に Ga/III ~ 0.38 試料の 1:3:5 領域上に CdS を堆積した構造の UPS・IPES スペクトルの CdS バッファ層厚依存性を示す。CdS 堆積により CBM は 0.3 ~ 0.4 eV 低下する。一方、内殻信号には CdS 堆積による結合エネルギーシフトが殆ど見られず、界面誘起バンド湾曲は僅かであった。これらは、この界面の伝導帯接続が負のオフセットを持つ Type II であることを示している。Ga/III ~ 0.25 の試料についても Type II 接続であることが見出された。

低 VBM の OVC 相はバッファ/CIGS 界面における電子・ホール間エネルギー差の拡大・バンド湾曲の増大を通じて界面損失の低減に有効とされているが、観測された層厚は、その発現には十分ではなく、低温成長 CIGS には Cu 欠損促進プロセスの付加が必要と考えられる。また、小さな界面誘起バンド湾曲から低成長温度 CIGS の表層におけるフェルミ準位ピンギングが示唆され、同様に、CIGS 形成乃至後処理プロセスによる欠陥低減の必要性が示唆される。講演ではポリマー基板上の CIGS 層内粒界の評価についても触れる予定である。

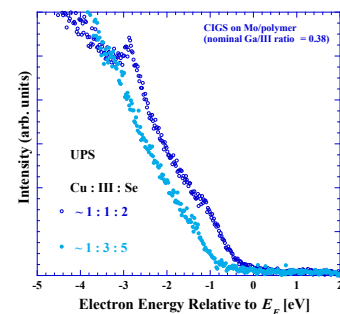


Fig.1. UPS spectra of the CIGS surface regions with the Cu:III:Se ratio of about 1:1:2 and 1:3:5 grown on Mo/polymer substrate.

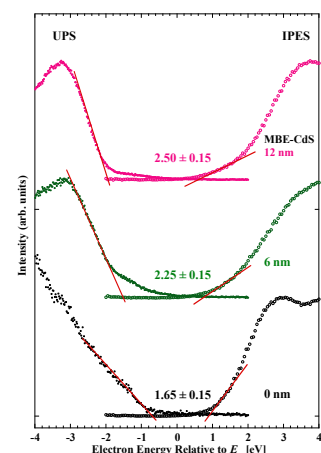


Fig.2. Change of the *in-situ* UPS and IPES spectra of the interface between CIGS (Ga/III = 0.38) and evaporated-CdS buffer on Mo/polymer substrate with thickness of the CdS.