

対向ターゲット反応性スパッタによる p 形 NiO 薄膜作製と CdTe 太陽電池応用

Preparation of p-type NiO films by facing-target reactive-sputtering method and their application for CdTe solar cells

○古谷靖明¹, 荒木涼一¹, 小川洋平², 細野藍響², 野本隆宏¹, 石川亮佑¹, 岡本保¹, 坪井望¹ (1. 新潟大, 2. 木更津高専)
 ○Yasuaki Furuya¹, Araki Ryoichi¹, Yohei Ogawa², Aikyo Hosono², Takahiro Nomoto¹, Ryosuke Ishikawa¹, Tamotsu Okamoto², Nozomu Tsuboi¹ (1. Niigata Univ., 2. Kisarazu Natl. Coll. of Tech.)
 E-mail: tsuboi@eng.niigata-u.ac.jp

はじめに 透明導電性酸化物(TCO)は一般に n 形を有し, 透明電極として広く応用されている。一方, p 形 TCO は, n 形 TCO に比べて導電性が劣っており, n 形 TCO との組合せによる透明エレクトロニクスへの応用に加えて, 太陽電池の p 形層側電極への応用等の観点から, その性能向上が興味深い。NiO において, スパッタ法による無添加[1]および Cu 添加薄膜[2]に加え, PLD 法による無添加および Ag 添加薄膜[3]でも p 形透明導電性を有することが報告されている。また, CdTe 太陽電池の p 形層側の裏面電極に, 一般的なカーボン電極[4]の代わりに p 形 BaCuSeF 薄膜[5]を用いた例も報告されている。本研究では, 磁性金属である Ni のスパッタが容易で, 堆積薄膜への高エネルギー荷電粒子衝突ダメージの抑制が期待される対向ターゲット式反応性直流スパッタ法を用いて, 無添加, Ag 添加及び Cu 添加 NiO 薄膜を作製した。また, これら NiO 薄膜の CdTe 太陽電池の裏面電極として応用も試みた。

薄膜の作製 無添加 NiO 薄膜は, Ar 希釈 O₂ ガス(O₂ 濃度 0.2~100%) 4mTorr において Ni 対向ターゲットを用い, 石英ガラス基板上に作製した。Ag 及び Cu 添加薄膜は, O₂ ガス濃度 2% で Ni と不純物(Ag または Cu)の 2 組の対向ターゲット間で基板を往復運動させることで, Ni と不純物を交互堆積させることにより作製した。基板無加熱条件(30°C)で膜厚は 0.4~1.0µm とした。不純物濃度は交互堆積時間比を制御することで 1~12% 程度とした。また, glass/ITO/CdS/CdTe/NiO 構造の CdTe 太陽電池は, 裏面電極として Cu 添加カーボン層の代わりに NiO 層を用いることを除き, 参考文献[6]とほぼ同様な方法で作製した。

結果と考察 無添加及び不純物添加 NiO 薄膜の X 線回折 (XRD) パターンを Fig.1 に示す。すべての薄膜で NiO に対応するピークのみが現れている。無添加薄膜では O₂ ガス濃度低下に伴って(111) 配向が支配的となると共にピークの強度が増して半値幅も狭くなり, 結晶性向上が示唆される。また不純物添加により他の配向, 特に (220) 配向が強まる傾向が観られ, Cu 添加ではピークの半値幅が狭くなっていることから, 結晶性向上が示唆される。これらの薄膜の透過率スペクトルを Fig.2 に示す。長波長領域の透過率値は, XRD で示唆される結晶性に対応して変化しているようにみえる。また, 短波長側の透過率の立ち上がりは, Cu 高濃度添加 NiO 薄膜(g)ではやや長波長側へシフトしているものの, 報告されている NiO 薄膜基礎吸収端 [1]にほぼ対応している。ホール効果測定では, O₂ ガス濃度 100%の無添加薄膜で $10\text{Scm}^{-1}(p: 10^{21}\text{cm}^{-3}, \mu: 10^{-1}\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1})$, O₂ ガス濃度 2%の Ag 添加薄膜で $10^1\text{Scm}^{-1}(p: 10^{20}\text{cm}^{-3}, \mu: 10^{-2}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1})$ であったが, その他の薄膜では低導電性であった。また, 現段階において, 低濃度 Ag 添加で, 結晶性及び透明度がやや低下する傾向が観られたものの, 導電性が向上したことは興味深い。比較的良好な導電性が得られた O₂ ガス濃度 100%での無添加薄膜と O₂ ガス濃度 2%での Ag 添加薄膜を裏面電極として CdTe 太陽電池を作製したところ, それぞれの変換効率は 6.4% ($V_{oc}: 730\text{mV}, J_{sc}: 20\text{mA}, FF: 45\%$)及び 4.4% ($V_{oc}: 545\text{mV}, J_{sc}: 17\text{mA}, FF: 48\%$)であった。この結果は, カーボン電極の場合の 15.3%[4]や BaCuSeF 薄膜の場合の 11.1%[5]に比べて劣っており, デバイス作製プロセス等も含めた作製条件の最適化が必要であるものの, 太陽電池の p 形層側裏面電極としての p 形 NiO の高いポテンシャルを期待させる。

参考文献 [1] H.Sato *et al.*: Thin Solid Films, **236**, 27, 1993. [2] Y.A.K.Reddy *et al.*: Mater. Express, **4**, 32, 2014. [3] 榎間ら: 2012 年秋季応用物理学術講演会, 14a-H7-5. [4] T. Okamoto *et al.*: Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **67**, 187, 2001. [5] Y. Ogawa *et al.*: the 2014 annual workshop of JSAP professional group of multinary compounds and solar cells, P-20. [6] T. Okamoto *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys., **52**, 102301, 2013.

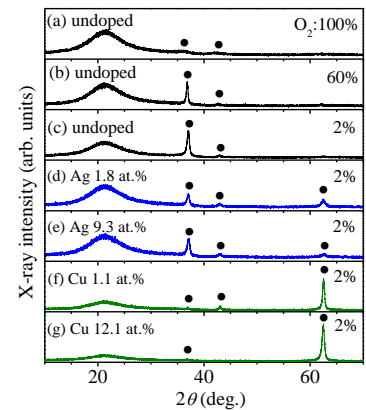


Fig.1 XRD patterns of undoped and Ag- or Cu-doped NiO films. Peaks marked by • correspond to NiO (#47-1049).

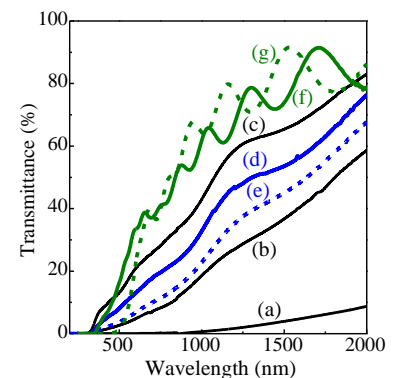


Fig.2 Transmission spectra of the undoped and Ag- or Cu-doped NiO films of (a)-(g) in Fig.1.