

CdS/KF 処理 Cu(In,Ga)(S,Se)₂ 界面の電子構造評価Characterization of electronic structure of the interface between CdS buffer and
KF-treated Cu(In,Ga)(S,Se)₂ absorber

鹿児島大¹, ソーラーフロンティア², 産総研³, 寺田 教男¹, 川村 末洋¹, 岩本 悠矢¹, 谷川 昂平¹,
加藤 拓也², 杉本 広紀², 柴田 肇³, 松原 浩司³, 仁木 栄³

Kagoshima Univ.¹, Solar Frontier K. K.², AIST³: N. Terada¹, S. Kawamura¹, Y. Iwamoto¹, K. Tanigawa¹,
T. Kato², H. Sugimoto², H. Shibata³, K. Matsubara³ and S. Niki³ e-mail: terada@eee.kagoshima-u.ac.jp

はじめに CIS 系太陽電池において 達成されている薄膜系電池として最高の変換効率 22.9%の変換効率
は Cu(In, Ga)Se₂ 光吸収層表面を部分硫化した Cu(In,Ga)(S,Se)₂ [CIGSSe]層にアルカリハライドを用いた
CIGSSe 層堆積後アニール (PDT)を施すことにより得られている。PDT が CIGSSe 層表面や電池内界面の
バンド接続に及ぼす効果及び機構解明は CIS 系の極限特性の追究に有用と考えられる。今回、*in-situ* 正・
逆光電子分光法により CIGSSe 層表面状態、CdS/CIGSSe 界面のバンド接続の評価を行ったので報告する。
実験 セレン化・硫化法を用いて変換効率 19%以上を示す電池と同条件で形成された CIGSSe 層に KF を
in-situ 室温蒸着し、続いてアニール(350°C)を施した表面を出発点とし、CdS 層を *in-situ* 蒸着することで積
層構造を形成した。価電子帯上端 (VBM)、伝導帯下端 (CBM)は紫外線光電子分光法 (UPS)、逆光電子
分光法 (IPES)により評価し両層のバンド端エネルギー差と X 線光電子分光法(XPS)による内殻結合エネ
ルギーの CdS 膜厚依存性から求めた界面誘起バンド湾曲 (iibb)を用いてバンドオフセットを決定した。

結果 CIGSSe 表面の内殻 XPS 信号の結合エネルギーは、KF-PDT によりコヒ
ーレントに約 0.2 eV 減少した。このとき、CBM 及び VBM においても対応す
るコヒーレントなバンド端の上昇が見られた。これらはフェルミ準位が下降し
た際の典型的変化であり KF-PDT の主要な効果が表面領域のホール濃度の増大
による p 型性の促進にあることを示唆している。処理表面は、未処理表面と比
べて 0.1~0.2 eV 高い CBM ~0.95 eV を特徴としている。

KF-PDT 処理 CIGSSe 表面に CdS を 30 nm まで堆積した CdS/CIGSSe:KF-PDT
構造の UPS/IPES スペクトル、Cu、In、Cd 内殻信号と CdS 層厚の関係を図 1、
図 2 に示す。CdS 層堆積初期に CIGSSe 関連内殻信号の約 0.05 eV の低結合
エネルギー側へのシフトがみられ、界面形成初期に CIGSSe 側で若干のバン
ド端上昇が見られた。一方、CdS 層厚の増大に伴い、CdS 関連信号に大き
な高結合エネルギー側へのシフトが見られ、バッファ堆積後半で顕著なバン
ドの下降が誘起されることが見出された。電子
構造がバルクとなる 30 nm 厚の CdS 層表面は
未処理表面と同一の CBM(~0.4 eV)を示した。こ
れらの結果は KF-PDT により界面領域のビルト
インポテンシャルが増大することを示しており、
KF-PDT による開放電圧増大に対応している。
一方、この界面の iibb は、0.39 eV と未処理界面
の値 0.44 eV と同程度であり、その結果、伝導
帯オフセット (CBO)は、僅かに負(~-0.15 eV)と
なった。iibb がビルトインポテンシャルの増大
に追従しないこと、CBO が負であるにも関わら
ず電池効率が劣化しないことは KF-PDT が界面
欠陥の導入等、何らかの界面の変成の誘起及び
キャリア寿命の伸長を副次効果として伴うこと、
更なる効率向上(キャリア輸送効率向上等)に
向けた改善の余地が界面電子構造に残されて
いることを示唆している。

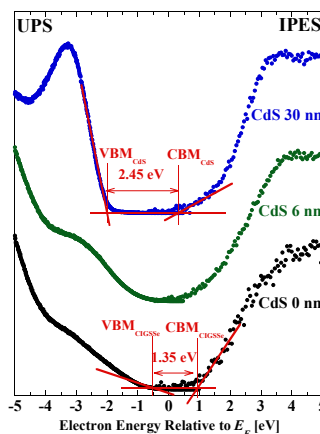


Fig. 1. Changes in *in-situ* UPS and IPES spectra of CdS/CIGSSe:KF-PDT in conjunction with thickness of CdS buffer.

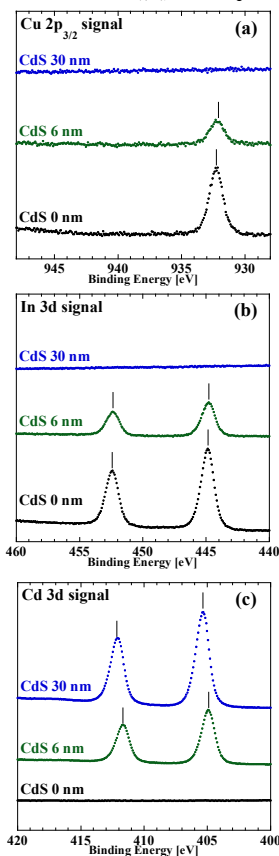


Fig. 2. Changes in Cu 2p_{3/2} (a), In 3d (b), Cd 3d (c) XPS signals of the CdS/CIGSSe:KF-PDT in conjunction with thickness of CdS buffer.