

## Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> 薄膜への Zn のサイト選択ドーピングと太陽電池特性

### Site-Selective doping of Zn in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Thin Films and Solar Cell Characteristics

愛媛大院理工<sup>1</sup> °白方 祥<sup>1</sup>

Ehime Univ.<sup>1</sup>, °Sho Shirakata<sup>1</sup>

E-mail: shirakata.sho.mx@ehime-u.ac.jp

三段階真空蒸着法を用いた Zn の Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) へのドーピングにおいて、第一段階に Zn をドーピングした場合、*p* 形の CIGS 薄膜が得られ、これを用いて CIGS 太陽電池が作製可能であることを示し、CIGS:Zn を用いた太陽電池で最大 15% の変換効率を得た [1, 2]。これは、第一段階で生成される (In,Ga)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> の III 族サイトにドーピングされた Zn が第三段階終了後に CIGS 薄膜の III 族サイトに存在し、アクセプタとして働く為であると考えられる。これにより CIGS:Zn のキャリア濃度増加により開放電圧と変換効率の上昇が期待される。真性欠陥 (ドナ:  $V_{Se}$ ,  $In_{Cu}$ , アクセプタ  $V_{Cu}$  など) と、 $Zn_{In}$  アクセプタおよび  $Zn_{Cu}$  ドナの補償によりキャリア濃度が決められる為、これらの評価と制御が課題である。一方で、CIGS 光吸収層中のキャリア濃度プロファイルを、第一段階での Zn ドーピングにより制御することが期待される。例えばキャリア濃度に傾斜をつけることにより、Back Surface Field (BSF) 効果による電子ドリフトにより収集効率の増加が期待される。三段階法を用いた CIGS 光吸収層では、Ga/(In+Ga) 混晶組成の傾斜に伴う伝導帯の傾斜による BSF 効果が知られている。AMPS-1D を用いたシミュレーションにより CIGS 光吸収層中の Zn アクセプタ濃度の傾斜により、さらに効率および開放電圧が増加することを確認した。

CIGS:Zn 薄膜の成長には三段階法を用い基板には Mo/SLG を用いた。第一段階 (基板温度 350°C) において種々のパターンで Zn をドーピングした。パターンには、①一様に Zn のロードープ ( $T_{Zn}=220^{\circ}C$ )、②一様に Zn のハイドープ ( $T_{Zn}=240^{\circ}C$ )、③第一段階の前半 1/2 のみに Zn ハイドープ ( $T_{Zn}=240^{\circ}C$ )、④Zn 源シャッターの開閉率により Zn 濃度を Mo 近傍の最大値よりゼロまで直線的に減少させたパターン ( $T_{Zn}=240^{\circ}C$ )、を用いた。第二および第三段階は基板温度 500°C で行った。CIGS:Zn 薄膜は X 線回折で単層カルコパイライト構造を有し異相の存在は確認されず、ICP 発光分析ではドーピングによる Zn の信号が確認された。CIGS 太陽電池は、CBD 法による CdS の堆積、高周波マグネトロンスパッタによる無添加高抵抗 ZnO および Al ドープ低抵抗 ZnO の堆積により作製した。

まず室温のフォトルミネッセンス (PL) 測定では、アンドープ CIGS の PL ピークが 1.15eV であるが Zn ドーピングにより PL ピークは高エネルギーにシフトし、最大で 50 meV のシフトがみられる ( $E_{PL}=1.20eV$ )。これは、EQE スペクトルより求めた光学ギャップのシフトと対応している。従って Zn のドーピングによる CIGS:Zn 薄膜の Ga/(In+Ga) 混晶組成の増加が考えられる。Zn プロファイル①~④で作製した CIGS 太陽電池のセル特性の比較の結果、パターン③と④において効率および開放電圧が高い結果 ( $\eta=14\%$ ,  $V_{OC}=0.70V$ ) が得られた。この理由の一つに BSF の効果が考えられるが、Zn ドーピングに伴う CIGS のバンドギャップの増加も考慮する必要がある。

現在 Zn ドープ CIGS 薄膜において  $E_{PL}$  を 1.15eV になるように Ga/(In+Ga) を設定して Zn ドーピングプロファイルが太陽電池特性に与える影響の検討を行っている。

[1] 白方他 応用物理学関連講演会 2015 春、[2] Shirakata, Phys. Stat. Sol C, 1600170 (2017).