

銅系化合物薄膜のアルカリ金属効果

Effects of Alkali Metals in Cu-Based Compound Thin Films

産総研 ○石塚 尚吾、田口 昇、金 信浩、西永 慈郎、上川 由紀子

AIST ○Shogo Ishizuka, Noboru Taguchi, Shinho Kim, Jiro Nishinaga, Yukiko Kamikawa

E-mail: shogo-ishizuka@aist.go.jp

Cu_2O [1]や $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) [2]、また $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ [3]などの銅系化合物太陽電池ではアルカリ金属を添加することでデバイス性能が向上する効果が知られている。結晶構造など基本物性が異なるにも関わらず、メカニズム詳細が未解明な「アルカリ金属効果」によって物性変化やデバイス性能向上が観察される現象は、太陽電池分野だけでなく広く材料科学において重要な研究課題である。本研究では、CIGS 薄膜におけるアルカリ金属効果の解析を中心に、他の銅系化合物において報告されている効果と比較しながらそのメカニズムの考察を行った。

CIGS におけるアルカリ金属効果は 1990 年代から Na 効果として知られていたが[2]、近年、K や Rb、Cs など、Na 以外のアルカリ金属添加でも効果が得られることがわかってきた。

最近では、KF や RbF、CsF などのアルカリハライドを製膜後の CIGS 表面に照射する postdeposition treatment (PDT) がアルカリ金属添加手法の主流となっている[4]。KF や RbF の照射では表面モロジ変化(アンモニア水洗浄後に小穴形成)が観察され、 KInSe_2 や RbInSe_2 などアルカリ化合物相(層)の形成とそれに関連した表面改質効果が考えられるが[5]、比較的軽い NaF の照射ではそのようなモロジ変化は観察されにくいことが報告されている[6]。今回、比較的重い CsF 照射効果について検証を行ったところ、KF や RbF 照射に似た表面モロジ変化が観察されることがわかった(図 1b)。しかし、CIGS/CdS 界面での Alkali-In- Se_2 相の形成は観察されなかった(図 1c)。このことから Cs は、K や Rb で得られる効果とは異なるメカニズムによって薄膜やデバイスの特

性に影響を与えている可能性が考えられ、むしろ軽い Na の効果と類似していることが示唆される。具体的には、CIGS 表面(界面)再結合の抑制効果と、バルク特性の改善効果の区別が考えられ[7]、他の材料系における効果にも共通して Cu 欠乏相との関連も示唆されるが[8]、全容解明には更に詳細な解析が必要である。

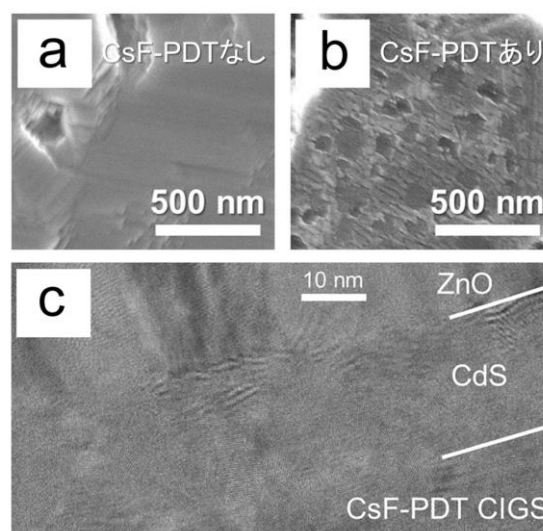


図 1. (a,b)CIGS 薄膜の表面 SEM 像および (c)太陽電池デバイスの断面 TEM 像

本研究は科研費 16K04969、19K05282、および一部 NEDO の支援を受けて実施された。

- [1] T. Minami *et al.*, Appl. Phys. Lett. **105**, 212104 (2014).
- [2] J. Hedström *et al.*, Proc. 23rd IEEE PVSC (1993) p. 364.
- [3] H. Tampo *et al.*, J. Appl. Phys. **122**, 023106 (2017).
- [4] D. Rudmann *et al.*, Appl. Phys. Lett. **84**, 1129 (2004).
- [5] S. Ishizuka *et al.*, J. Phys. Chem. C **122**, 3809 (2018).
- [6] E. Avancini *et al.*, Chem. Mater. **29**, 9695 (2017).
- [7] S. Kim *et al.*, Phys. Stat. Sol. RRL **12**, 1800372 (2018).
- [8] S. Ishizuka, Phys. Stat. Sol. A 1800873 (early view).