

各種化合物薄膜太陽電池の電子状態のキャラクタリゼーション

Characterization of Electronic Structure of Compound Semiconductor-based Solar Cells

鹿児島大¹、[○]寺田 教男¹

Kagoshima Univ.¹, Norio TERADA

E-mail: norioteradagm@gmail.com

組成、結晶相の違いにより電子構造が変動する多元系化合物半導体を機能層とする太陽電池では、この可変性を利用して高特性発現に向けた電子構造プロファイルの最適化が行われてきた。当講演では Cu(In,Ga)(S,Se)₂ [CIGSSe]、Cu₂Zn(Ge,Sn)(S,Se)₄ [CZTGSSe]、Cu₂O 系電池の電子構造プロファイル、層内粒界周辺の電子構造に関して当ループの評価結果を中心に紹介する。

I. 光吸収層の電子構造の組成依存性

p 型光吸収層である CIGSSe、CZTGSSe が属する結晶相は伝導帯下部が主にカチオンの反結合性 s, p 軌道で構成されるため CIGSSe における In の Ga 置換、CZTGSSe における Sn の Ge 置換などのイオン性の強いカチオンを置換した場合、伝導帯下端(CBM)の選択的上昇がバンドギャップエネルギー E_g の拡大の主因となる。一方、アニオン置換は価電子帯、伝導帯双方に影響し、CIGSSe、Cu₂ZnSn(S,Se)₄ における Se サイトの S 置換が前者では価電子帯上端(VBM)の下降が支配的、後者では CBM 上昇が優勢、また、Zn(O,S) では S サイトの O 置換により顕著な E_g 湾曲がバンド端変位に重畳して発現する (Fig.1)、など多様性がある。CIGSSe、CZTGSSe 系は価電子帯上部が主に Cu の反結合性 3d 軌道で構成されているため、Cu 欠損の導入、反結合性 4d 軌道が Cu より低エネルギーにある Ag による Cu 置換により VBM が下降する。この構造はホールバリアーとして pn 界面での損失低減に寄与する。

II. pn ヘテロ界面の電子接続

上記 2 種の CBM 上昇はともに光吸収層の CBM を n 型層に対して相対的に上昇させ、その結果、pn 界面の伝導帯接続の $CBM_{n \text{ 型層}} > CBM_{\text{光吸収層}}$ の spike 型から $CBM_{n \text{ 型層}} < CBM_{\text{光吸収層}}$ の cliff 型への転換が CdS/CIGSe、CdS/CZTSSe 接合で、それぞれ、Ga 置換率 $Ga/(Ga+In) \sim 0.4$ 、S 置換率 $S/(S+Se) \sim 0.8$ で生じていた。前者は CdS/CIGSe 接合を用いた電池で、 $Ga/(Ga+In) \geq 0.4$ の領域で開放電圧が $E_{g-CIGSe}$ を増大に追随しなくなることに対応している。

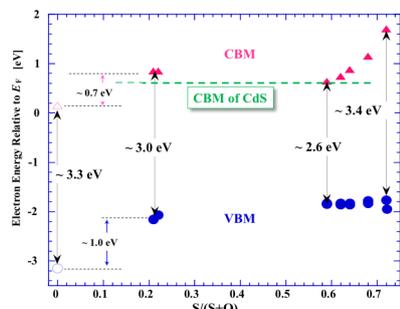


Fig.1. Changes in conduction band minimum (CBM), valence band maximum (VBM) and band gap energy of $ZnO_{1-x}S_x$ in conjunction with S substitution ratio $S/(O+S)$.

また、CdS/CZTGSSe 電池では Ge 置換率制御による spike 高さ適正化による効率改善が報告されている。これらは pn 界面における伝導帯接続が特性支配要因の一つであることを示している。

III. 光吸収層/Mo 裏面電極界面の電子接続

裏面電極として汎用される Mo 層表面には Mo(S,Se)₂ 層が電池プロセスで形成され、電池裏側の電子構造を改善すると考えられてきた。超高真空中リフトオフにより露出させた電池構造中の CIGSSe/Mo、CIGSe/Mo 界面の Mo 側を *in-situ* 評価したところ、裏面電極表面が Mo 欠損し、バルク結晶と異なる p 型の電子構造を持つ $Mo_{1-x}(S,Se)_2$ で覆われていること、その仕事関数 ϕ が 5.1 ~ 5.3 eV と多くの光吸収層より高いことが判明した (Fig.2)。接合形成により光吸収層内に上昇方向のバンド湾曲を誘起し、電池のビルトインポテンシャルの維持、Back Surface Field の増強を通じ高性能発現に寄与していると考えられる。一方、金属 Mo 領域の ϕ は約 4.3 eV と光吸収層より大幅に小さく、Mo(S,Se)₂/Mo 界面がトンネル伝導を必要とする障壁となることが見出され、Mo(S,Se)₂ 層は高い ϕ を維持できる範囲で薄層化することが必要な事が示唆された。

講演では他の電池構造、n 型層材料によるバンド接続の変化についても紹介する予定である。

本研究は産業技術総合研究所、東京工業大学、筑波大学、立命館大学、龍谷大学、出光興産、東芝との連携によるものであり、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の支援により実施された。関係各位に感謝する。

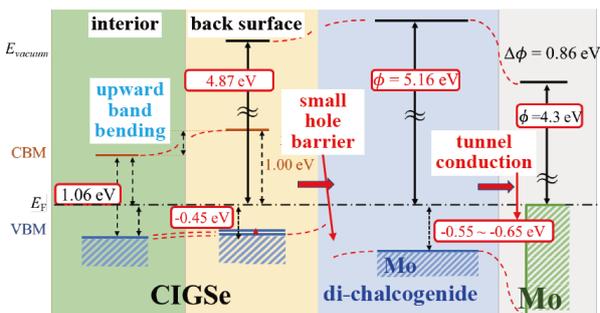


Fig.2. Band lineup and estimated band alignment of CIGSe/Mo back interface in CIGSe-based solar cell.