

化合物薄膜太陽電池における光吸収層/バッファ層界面の硬 X 線分光分析 Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy of the Interface between Photo Absorption and Buffer Layers for Thin Film Compound Solar Cell

田島 伸^a, 深野 達雄^a, 高橋 直子^a, 片岡 恵太^a, 木本 康司^a, 野崎 洋^a
Shin Tajima^a, Tatsuo Fukano^a, Naoko Takahashi^a, Keita Kataoka^a, Yasuji Kimoto^a, Hiroshi Nozaki^a

^a(株)豊田中央研究所
^a Toyota Central R&D Labs., Inc.

低コスト、低環境負荷の太陽電池材料として研究されている $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 系材料の、試料作製法による光吸収層とバッファ層界面の電子状態の相違を調べるために、高エネルギー光電子分光実験を行った。その結果、最大で 40nm のバッファ層厚を通した界面の電子状態観測に成功した。また、今回測定した試料に関しては、変換効率の違いによる各元素の内殻エネルギー準位に有意な差は見られなかった。

キーワード： 太陽電池、高エネルギー光電子分光

背景と研究目的：

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (以下, CZTS) 系薄膜太陽電池は、希少元素(In)や有毒元素(Se)を含まないため、既存の Cu(In,Ga)Se_2 (以下, CIGS) 系薄膜太陽電池に比べて低コストで低環境負荷という観点から注目されるようになった。しかし、変換効率は CIGS に比べて半分以下というのが現状である。この要因の一つとして、バッファ層 (通常は CdS) と CZTS 光吸収層の界面状態が最適化されていない点が挙げられる。

そこで、埋もれた CdS/CZTS 界面の状態を硬 X 線分光分析 (HAX-PES) で測定することを試みた。今回は、第一段階として、Cu, Sn, Zn, S, Cd の化学状態が深さ方向でどのように変化するかに着目して測定を行った。

実験：

測定には、ガラス/Mo/CZTS とガラス/Mo/CZTS/CdS の試料を用いた。CZTS 膜には、作製条件を変えて、素子にした場合に変換効率が異なるものを用意した。CdS は化学的手法により成膜した。CZTS 膜の厚さは約 1.5 μm 、CdS の厚さは約 40nm とした。これらの試料を適当な形状に加工し、電極を取り付けて、測定試料とした。測定は SPring-8 の共用ビームライン BL46XU にて行った。測定は室温だった。測定 X 線は 8keV とし、深さ方向の変化を解析するために、光電子取出し角を、12, 40, 80° と変化させた。

結果および考察：

1. ガラス/Mo/CZTS の HAX-PES スペクトルは、光電子取出し角=12°：膜表面(深さ：数 nm)および 80°：深部(深さ：約 40nm)で違いが無かった。また、変換効率の異なる CZTS 膜の HAX-PES スペクトルの違いも認められなかった。

2. 図 1 に示すように、ガラス/Mo/CZTS/CdS の試料において埋もれた CdS/CZTS 界面付近(光電子取出角=80°および 40°)と CdS 膜表面付近(光電子取出し角=12°)の間で、Cd3d5 のピークにシフトが認められた。しかし半値幅が同じことから、このシフトはチャージアップによるものと推測される。

3. 図 2 に示すように、HAX-PES により、深さ約 40nm の埋もれた CdS/CZTS 界面からと思われる、Cu, Zn, Sn のスペクトルを捕らえることができた。これにより、CdS 膜の厚さを調整することにより、より明確に CZTS/CdS 界面の状態を分析できると判断した。

今後の課題：

今後は、CdS の厚さおよび成膜条件を変えた試料を作製し、埋もれた CdS/CZTS 界面の状態の分析をさらに進める予定である。

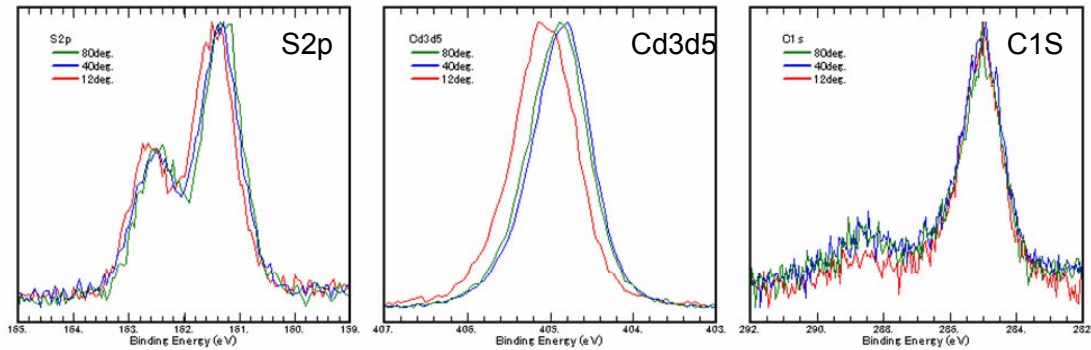


図 1. CZTS 上の CdS 膜の深さ方向(光電子取出し核：12~80°)の HAX-PES スペクトル

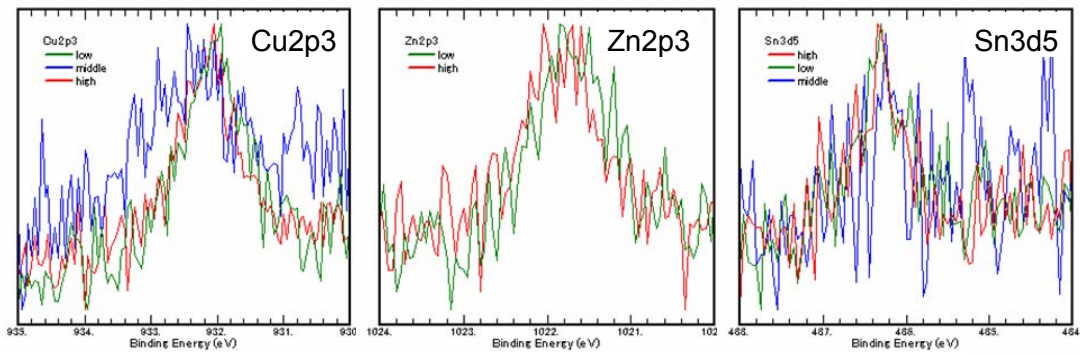


図 2. CdS/CZTS 界面の HAX-PES スペクトル(光電子取出し角：80°)