

化合物薄膜太陽電池における価電子帯構造および 光吸収層/バッファ層界面の硬 X 線分光分析

Hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAX-PES) analysis of valence band structure and interface between absorber and buffer layer at compound thin film solar cell

田島 伸, 深野 達雄, 高橋 直子, 片岡 恵太, 木本 康司, 野崎 洋, 成田 哲生

S. Tajima, T. Fukano, N. Takahashi, K. Kataoka, Y. Kimoto, H. Nozaki, T. Narita

(株)豊田中央研究所

Toyota Central R&D Labs., Inc.

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)は新規太陽電池材料として期待されているが、その特性には不明な点が多い。そこで、HAX-PESにより解析を行った。その結果、従来より明瞭な CZTS の価電子帯構造が得られること、CZTS/CdS バッファ層界面が非破壊で検出できることがわかった。

キーワード： HAX-PES、太陽電池、CZTS、価電子帯、界面

背景・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 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (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。この要因として、CZTS 自体の特性が十分に解析されていない、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などが挙げられる。

そこで、硬 X 線光電子分光分析(HAX-PES)で、CZTS の価電子帯、および埋もれた CdS/CZTS 界面をそのまま測定することを試みた。

実験方法：

測定には、ガラス/Mo/CZTS とガラス/Mo/CZTS/CdS の試料を用いた。Mo 膜はスパッタ法により成膜した。CZTS 膜は、Zn、Cu、Sn 系の多層プリカーサーを H_2S で硫化することにより作製した。CdS 膜は化学的手法により成膜した。Mo 膜の厚さは約 $1\mu\text{m}$ 、CZTS 膜の厚さは約 $1\mu\text{m}$ 、CdS の厚さは約 5nm とした。これらの試料を適当な形状に加工し、チャージアップしないように電極を取り付けて、測定試料とした。HAX-PES 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(RT)、測定 X 線は、 8keV とした。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 deg と変化させて測定を行った。

実験結果：

図 1 に、CZTS 膜自体の価電子帯付近の光電子スペクトルと電子相関を考慮した第一原理計算(G_0W_0 HSE) から求めた状態密度[1]を示す。今までに CZTS の価電子帯測定の見例はなく、今回が初めてである。HAX-PES では、通常の XPS ラボ機に比べて S/N 比が良好で明瞭なピークが観察された。HAX-PES 結果と

計算結果を比較すると Zn-3d 以外は比較的よく一致しており、HAX-PES が価電子帯解析に有用な手法であることがわかった。なお、Zn-3d のように強く局在している場合、第一原理計算では、結合エネルギーが過小評価されやすく、今回の結果から、まだ 1eV 程度過小評価されているようである。さらに、光電子取出し角度を変えて、価電子帯構造の深さ方向の変化を評価した。その結果、80deg（光電子脱出深さ：約 10nm）と 12deg（光電子脱出深さ：約 2nm）で、価電子帯構造がほとんど変化しないこともわかった。

図 2 に、光電子の取出し角度を変えて測定した CZTS/CdS の HAX-PES スペクトルを示す。取出し角度が大きい（80 or 40 deg）場合（CZTS/CdS 界面から深い場所）に比べて、取出し角度が小さい（12deg）場合（CZTS/CdS 界面付近）では、Cu および Zn の結合エネルギーが高エネルギー側にシフトすることがわかった。このエネルギーシフトは、各元素のなんらかの化学的状態の変化に起因している可能性がある。一方、Cd のピークにはシフトが見られなかった。

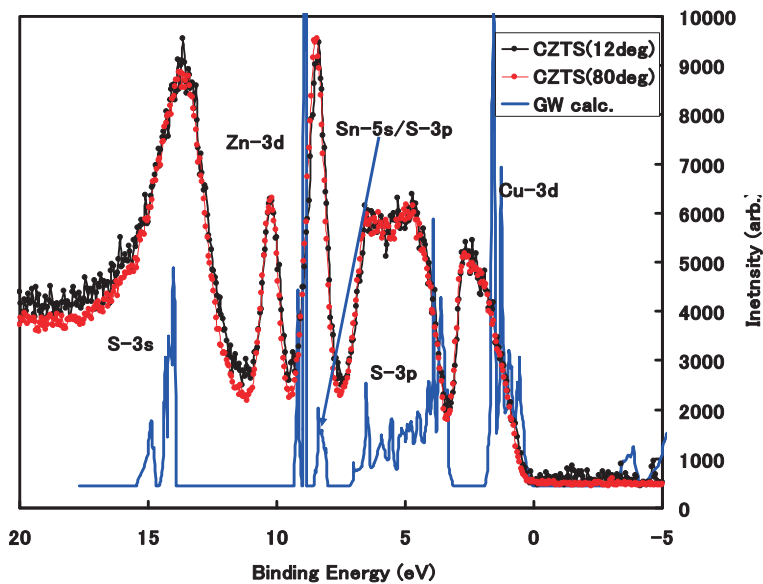


図 1 HAX-PESによるCZTS膜の光電子分光スペクトルと第一原理計算による状態密度

今後の展開：

CZTSの価電子帯を実験的に明らかにでき、HAX-PESは価電子帯の評価に極めて有用な分析手法であることがわかった。また、埋もれた界面の解析にも利用でき、そのままの状態で各原子の結合エネルギー変化を明らかにすることができた。今後は、これらの結合エネルギー変化と特性の関係を検討する。

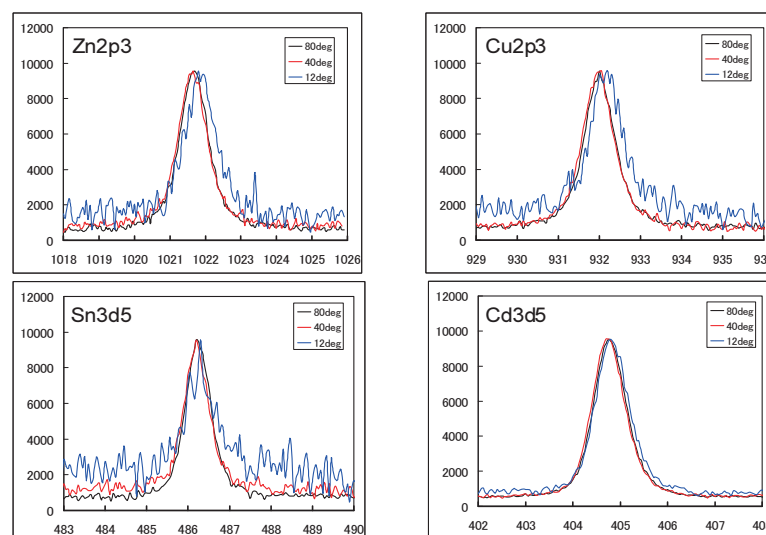


図 2 CZTS/CdSの角度分解HAX-PESスペクトル

参考文献：

- [1] J. Paier, R. Asahi, A. Nagoya, and G. Kresse, “Cu₂ZnSnS₄ as a potential photovoltaic: A hybrid Hartree-Fock density functional study”, Phys. Rev. B **79**, (2009) 115126.