

## CIGS 太陽電池用バンドギャップ制御酸化物半導体バッファ層の局所構造に関する研究

### Study on local structures around Cu and Zn elements in bandgap-controlled oxide semiconductors for CIGS solar cell

伊崎 昌伸<sup>a</sup>, 笹野 順司<sup>a</sup>, 草野 雄也<sup>a</sup>, 大畑 達哉<sup>a</sup>, 太田 貴之<sup>a</sup>,  
斎藤 尊正<sup>a</sup>, 杉山 真也<sup>a</sup>, 本村 賢次朗<sup>a</sup>, 牧 剛志<sup>b</sup>

Masanobu Izaki<sup>a</sup>, Junji Sasano<sup>a</sup>, Yuya Kusano<sup>a</sup>, Tatsuya Oohata<sup>a</sup>, Takayuki Ohta<sup>a</sup>,  
Takamasa Saitoh<sup>a</sup>, Sinya Sugiyama<sup>a</sup>, Kenjiro Motomura<sup>a</sup>, Takeshi Maki<sup>b</sup>

<sup>a</sup>豊橋技術科学大学, <sup>b</sup>(株)豊田中央研究所  
<sup>a</sup>Toyohashi University of Technology, <sup>b</sup>Toyota Central R&D Labs., Inc.

ガラス基板ならびに Cu(InGa)Se<sub>2</sub> 上に化学溶液析出(CBD)法により形成したバンドギャップ 2.7 ~ 3.7eV の Zn(O,S)層の Zn 原子と CdS 層の Cd 原子周囲の局所構造とバンドギャップエネルギーとの相関を明らかにするために、Zn K-edge ならびに Cd K-edge について XAFS 測定を行った。CBD 法により作製した Zn(O,S)膜では、第一配位位置に Zn-O と Zn-S 結合から成るピークが認められ、バンドギャップによりピークの強度比が変化していた。また、同一溶液組成・製膜条件で作製した場合においても、ガラス基板と CIGS 基板上に作製した Zn(O,S)ではピーク強度比が異なっており、局所構造が異なることが判明した。

キーワード： 太陽電池, 酸化物, 半導体

#### 背景と研究目的：

太陽電池は二酸化炭素排出量削減や新規雇用の創出など社会の継続的発展のためには不可欠となっている。従来からの Si 系太陽電池に加え、変換効率が高く次世代太陽電池として期待され積極的な研究開発が行われてきた Cu(InGa)Se<sub>2</sub>(CIGS)系太陽電池が 2007 年から実用化された。CIGS 系太陽電池の実用変換効率は約 20%であり、理論変換効率である 28%よりも低い。この原因として、CIGS 太陽電池のバッファ層である CdS 層が CIGS 層中で生成する電子の運動を妨げていることが挙げられている。これは、CdS のイオン化エネルギーが 4.3eV と大きいことが要因であり、2.9~3.8eV のイオン化エネルギーを有する半導体層を用いることによって変換効率の向上が実現できる。イオン化エネルギーが 3.8 ならびに 3.3eV の ZnO ならびに Cu<sub>2</sub>O がバッファ層候補となる。また、CdS 層は RoHS 指令によりヨーロッパでは利用が制限されつつある。

申請者は、CdS 層の形成技術として利用されている化学溶液析出法(CBD)によって、Zn(O,S)層 [1]ならびに Cu-O-S 層[2]を形成することに成功し、これらの層をバッファ層とする CIGS 太陽電池を構築し、光電変換機能を確認した。Zn(O,S)系においては、O/S 比によってバンドギャップエネルギーが 2.7~3.7eV の範囲で変化すること、厚さ 20nm (TEM により確認)、バンドギャップ 3.7eV の Zn(O,S)を利用することによって最高変換効率約 7%が得られることが明らかとなったが、CdS を用いた CIGS 太陽電池の性能には及ばない。しかし、このようなバンドギャップ制御可能

なバッファ層材料の出現は、高開放電圧を実現するワイドバンドギャップ CIGS 層の利用を可能とすることから、CIGS 太陽電池の性能を大きく改善できる可能性がある。しかし、Zn(O,S)膜の膜厚は、10~20nm と非常に薄く、X 線回折においても電子線回折においても明瞭な回折図形は得られておらず、構造に関する情報は得られていない。また、X 線光電子分光分析により、Zn(O,S)中の Zn は 2 価であると共に、OH を含有することも明らかとなっているが、バンドギャップエネルギーが変化する原因は明らかではない。

そこで、本研究では、Zn(O,S)のバンドギャップエネルギー変化の要因を明らかにするために、バンドギャップエネルギーならびに製膜条件の異なる Zn(O,S)膜の局所構造を XAFS ならびに XANES 測定を行った。Zn 原子周囲の配位構造や原子間距離などの局所構造とバンド構造・CIGS 太陽電池性能との相関を明らかにすることができれば、酸化物系バッファ層の設計指針を明らかにすると共に、CIGS 太陽電池の性能を大きく向上させることが可能となる。

### 実験：

Zn(O,S)ならびに CdS 層は、チオ尿素を含有するアンモニアアルカリ性銅塩水溶液にガラス基板もしくは Cu(InGa)Se<sub>2</sub>/Mo 基板を浸漬することによって化学的に形成した。また、製膜後の加熱は大気中で 250℃ならびに 550℃で行った。Zn(O,S)のバンドギャップエネルギーは、直接遷移型半導体として光学的方法によって評価し、製膜条件ならびに加熱条件によって 2.7-3.7eV の範囲で変化した。Cd 原子ならびに Zn 原子の局所構造ならびに状態は、XANES と EXAFS スペクトルを解析することによって調べた。CdS については Cd K-edge(26,712eV)、Zn(O,S)については Zn K-edge(9,660eV)を、斜入射-19 素子 SSD 半導体検出器を用いて測定を行った。エネルギー校正は、Cu K-edge のプリエッジのエネルギーを基準として行った。標準試料には、ZnO、ZnS、CdS を用いた。

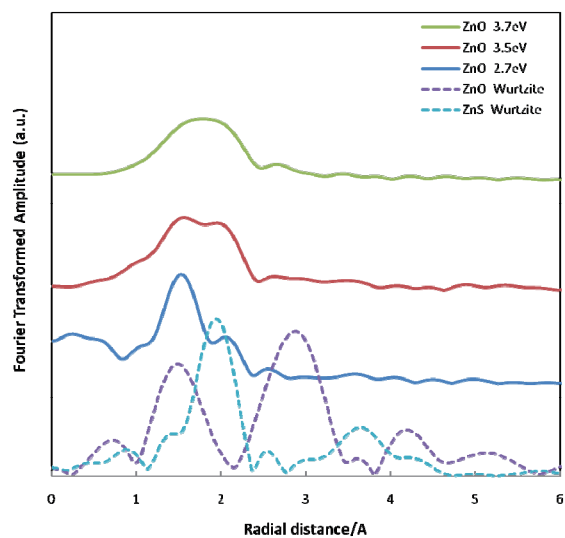


図 1. CBD 法により形成した 2.7-3.7eV Zn(O,S) 層ならびに ZnO,ZnS 標準試料の Zn 原子周囲の RDF

### 結果および考察：

図 1 に、CBD 法によりガラス基板上に作製したバンドギャップエネルギー 2.7~3.7eV の Zn(O,S) 膜ならびに ZnO、ZnS 標準試料の Zn 原子周囲の RDF を示す。ウルツァイト構造を有する ZnO では、約 1.5 ならびに約 3.0 Å にピークがあり、第一配位位置には 4 個の O 原子が配位している。また、閃亜鉛鉱構造を有する ZnS では約 2 ならびに 3.7 Å にピークが認められる。

CBD-Zn(O,S)膜では、1~2.5 Åの範囲でピークが認められるが、2.5 Å以上では明瞭なピークは認められない。2.7~3.5eV-Zn(O,S)膜の第一ピークは、約1.5ならびに2.0 Åのピークからなり、バンドギャップの増加に伴い、1.5 Åのピークが小さく、2.0 Åのピーク強度が増加した。3.7eV-Zn(O,S)膜の第一ピークの半値幅は、3.5eV-Zn(O,S)とほぼ等しいことから、1.5ならびに2.0 Åのピーク合成であると考えられる。1.5 ÅのピークはZnOのZn-O結合、また2.0 ÅのピークはZnS中のZn-S結合の距離に近いことから、2.7~3.7eV-Zn(O,S)には、Zn-OならびにZn-S結合が存在し、バンドギャップエネルギーが大きいほど、Zn-S結合がZn-O結合よりも多いことを示唆している。しかし、2.5 Å以上では明瞭なピークは認められず、ZnOならびにZnSとは異なる。このことは、Zn(O,S)では、Zn-OならびにZn-S結合は存在するが、第二配位以降の規則性は有しておらず、ZnOやZnSなどの結晶構造は有しないことを示唆している。このことは、CBD-Zn(O,S)膜は $\theta$ -2 $\theta$ 走査法によるX線回折図形では、明瞭な回折図形を得ることが出来なかったことと矛盾しない。

図2に、ガラス基板上に形成した3.5eV-Zn(O,S)膜の加熱に伴うRDFの変化を示す。3.5eV-Zn(O,S)膜のバンドギャップエネルギーは、250°C加熱で3.3eV、550°C

で3.0eVとなる。ZnOのバンドギャップエネルギーは3.3eVであるため、500°C加熱によりZnOよりも小さいバンドギャップエネルギーとなる。前述のように製膜したままの3.5eV-Zn(O,S)膜では1.5ならびに2.0 Åのピークからなるブロードな第一ピークのみが認められるが、250°C加熱により第一ピークは強く明瞭となると共に、約3 Åにピークが表れた。3 Åのピークは、ZnO中の第二配位位置のZn-O-Zn結合によるものであり、250°C加熱したZn(O,S)膜中でウルツァイト構造のZnO構造が形成されていることを示しているが、ZnO標準試料と比較すると、1.5 Åのピークが相対的に高く、ZnO相中での原子配列に乱れがあることを示唆している。550°Cで加熱したZn(O,S)では、さらに3.7 Å付近にピークが現れ、2.0 Åのピークと共に、閃亜鉛型ZnS構造が形成されていることを示している。ZnSによる2つのピークの強度比は、ほぼZnS標準試料と近いが、ZnO

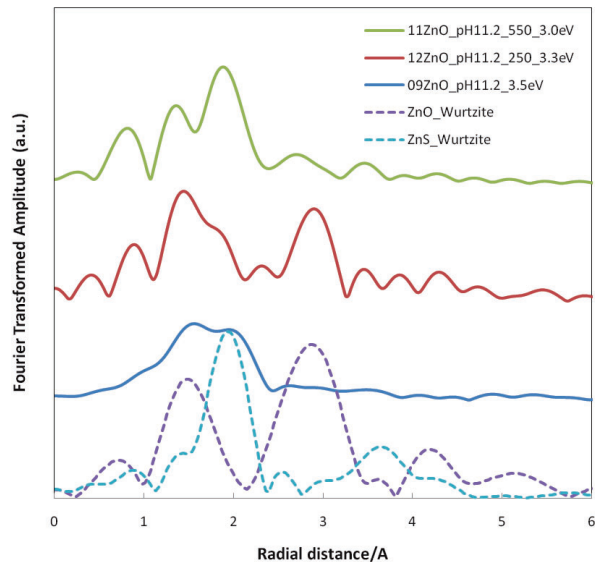


図2. CBD法により形成した3.5eV-Zn(O,S)層の加熱に伴う局所構造変化

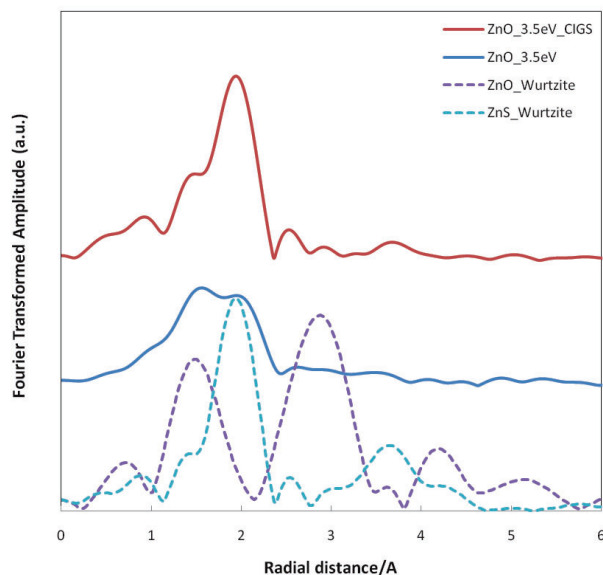


図3. ガラスならびにCIGS基板上に形成した3.5eV-Zn(O,S)層のZn原子周辺のRDF

では大きく異なっている。バンドギャップが 3.0eV と ZnO よりも小さいことから、ZnO 中への S の固溶などが考えられるが、さらに詳細な解析が必要である。

図 3 に、ガラス基板ならびに CIGS 基板上に形成した 3.5eV-Zn(O,S)膜の RDF を示す。ガラス基板上の Zn(O,S)膜はブロードで 2 つのピークを持つ第一ピークのみが認められ、2.5 Å 以上では明瞭なピークは認められないが、CIGS 上に形成した Zn(O,S)では第一ピークは強くなり、Zn-O 結合による 1.5 Å のピークよりも Zn-S 結合を示す 2.0 Å のピークが相対的に強くなっている。また、約 3.0 Å に Zn-O-Zn 結合による小さいピーク、3.7 Å に Zn-S-Zn によるピークも認められており、Zn 原子周囲に第二配位以降の規則性が存在することを示唆しており、CIGS 層の拘束が関与しているのかもしれない。

ガラス基板ならびに CIGS 基板上に形成した CdS 層についても測定を行ったが、時間の関係で十分な積算がとれなかったため、 $k=8$  以上でのノイズが非常に大きいスペクトルとなり、解析を行うことが出来なかった。

#### 今後の課題：

今回の測定では主に、ガラス基板上に形成した Zn(O,S)膜の局所構造ならびに加熱による変化とバンドギャップエネルギーとの相関を検討した。Zn(O,S)膜の第一配位位置には O と S 原子が存在することは共通しているが、バンドギャップエネルギーが類似していても加熱処理の有無によって第一配位の Zn-O と Zn-S 結合の量は変化している。また、第二配位以上での RDF の形状に大きな差が認められており、バンドギャップエネルギーと局所構造の相関についてはさらに詳細な解析が必要である。

また、CIGS 基板上に形成した Zn(O,S)膜については時間の関係上、製膜したままの試料のみについて測定を行ったが、図 3 に記載の通り局所構造の変化が認められた。CIGS 基板表面には数十 nm 程度の起伏が存在するが、斜入射-19 素子 SSD で、ガラス基板上とほぼ同様に吸収スペクトルを得ることができ、実験方法を確認することが出来たが、変換効率などに影響する Zn(O,S)膜の局所構造の解析のためには、CIGS 上に形成した Zn(O,S)膜について検討する必要がある。

#### 参考文献：

- [1] Y. Kusano, J. Sasano, T. Shinagawa, S. Ishizuka, S. Niki, M. Izaki, The 217<sup>th</sup> Meeting of The Electrochemical Society(Vancouver, April 2010).
- [2] M. Izaki, Y. Yamane, J. Sasano, T. Shinagawa, M. Inoue, *Electrochem. Solid State Lett.*, 14, D30(2011).