

立 S22-21

高効率 Cu(In, Ga)Se₂ 太陽電池における ZnO/CdS 界面の化学結合状態評価Chemical analysis of ZnO/CdS interface in Cu(In, Ga)Se₂ solar cell

阿部 泰宏^a, 中西 康次^b, 峯元 高志^a, 太田 俊明^b, 高倉 秀行^c
 Yasuhiro Abe^a, Koji Nakanishi^b, Takashi Minemoto^a, Toshiaki Ohta^b, Hideyuki Takakura^c

^a立命館大学 立命館グローバル・イノベーション研究機構, ^b立命館大学 SR センター,
^c立命館大学 理工学部

^aRitsumeikan Global Innovation Research Organization, Ritsumeikan University,
^bThe SR Center, Ritsumeikan University, ^cCollege of Science and Engineering, Ritsumeikan University

高スループットな薄膜堆積方法であるスパッタ法は、薄膜太陽電池の作製において主に ZnO 窓層や透明導電膜の堆積に使われている。スパッタ法は蒸着物のエネルギーが高いため、下部層へのダメージや界面層の形成が懸念される。本研究で我々は ZnO/CdS 界面の化学結合状態や結晶構造を調べた。その結果、ZnO/CdS 界面に硫酸化合物が形成していることを見出した。さらに ZnO 堆積によって、CdS 表面部はアモルファス化していることを見出した。

In the fabrication of thin film solar cells, a sputtering method is mainly used for depositing ZnO window and transparent conductive oxide layers because of high throughput. There are the concerns such as degradation of an underlayer and formation of an interface layer due to the high energy deposition of a target material. In this study, we investigated the local structures such as chemical bonding state and crystal quality at the ZnO/CdS interface. We found that a sulfate compound formed in the vicinity of the ZnO/CdS interface. Moreover, we found that the surface part of the CdS layer was amorphized.

Keywords: Sputtering, XANES, Interface, Solar cell, ZnO, CdS, Sulfate compound

背景と研究目的: 太陽光発電を普及させるために、太陽電池の高効率化と発電コストの低下が求められている。特に Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) 薄膜太陽電池は省原料の点で有利であり、盛んに研究が行われている。

一方、スパッタ法は高スループットな薄膜堆積方法であることから、薄膜太陽電池の作製プロセスで広く用いられている。スパッタ法はクヌーセンセルや電子ビームを用いた蒸着法よりも蒸着物のエネルギーが高いため、下部層へダメージや界面層の形成が懸念される。CIGS 薄膜太陽電池作製において、スパッタダメージが変換効率低下を引き起こしていると提案した報告があるが [1]、スパッタダメージによる下部層の物理的な変化は明らかになっていない。

一般的な CIGS 薄膜太陽電池は透明導電膜 (TCO)/ZnO/CdS/CIGS/Mo/SLG 構造となっており、ZnO 窓層や TCO 層の堆積にスパッタ法が用いられている。しかし、ZnO/CdS 界面におけるスパッタダメージや界面層の形成について調査した報告はない。我々はこの ZnO/CdS 界面構造の評価方法として XAFS に

注目した。なぜなら XAFS は化学結合状態だけでなく、結晶性の評価も可能だからである。さらに、部分蛍光収量 (PFY) 法と全電子収量 (TEY) 法を組み合わせれば深さ方向分解測定が可能な利点もある。本研究では ZnO/CdS 界面の化学結合状態と結晶構造を調べた。

実験: 2.5 μm-CIGS/800 nm-Mo/ソーダライムガラス (SLG) 基板上に化学析出法を用いて 100 nm の CdS 層を堆積した。その後、膜厚 1 ~ 63 nm の ZnO 層を高周波マグネトロンスパッタ法で堆積した。このように作製した試料の XAFS 測定を行った。XAFS 測定は立命館大学 SR センター BL-10 で実施した。硫黄 (S) K と亜鉛 (Zn) LIII & LII 吸収端 XANES 測定において、分光結晶はそれぞれ InSb(111) と Beryl(1010) を用いた。深さ方向分解測定のため PFY 法と TEY 法の同時測定を行った。

結果および考察: ZnO 膜厚を 18 ~ 63 nm に変化した試料における S の K 吸収端 XANES スペクトル (PFY 法) を図 1 に示す。比較のため ZnO 層を堆積していない試料の結果も示す。PFY 法では ZnO 膜厚が変化しても、スペクトルにほとんど変化は認められない。一方、図

2 に示されるTEY法のXANESスペクトルでは、ZnO膜厚が厚くなるにつれて 2473 eV付近のピークが小さくなっている。これは、CdS表面側がアモルファスしていることを示している [2]。また、ZnO層が厚くなるにつれて 2482 eV付近にピークが現れた。このピークについて検討する。比較のため $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ と $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の高純度試薬、ZnOとZnSターゲットの同時スパッタ法で作製した $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ (酸硫化亜鉛) の結果を示す。硫酸化合物の $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ と $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ は 2482 eV近傍にピークが現れる。しかし、酸硫化物である $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ は $x=0.18$ と 0.53 では 2482 eV近傍に顕著なピークを示さない。従って、ZnO/CdS界面に硫酸化合物が存在していることが分かる。

図 3 に ZnO 膜厚を 1~5 nm に変化させた試料の Zn の LIII と LII 吸収端の XANES スペクトルを示す。ZnO が薄くなるにつれて、1015 eV や 1037 eV 近傍に、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ で認められるプリエッジが顕著になっている。従って、ZnO/CdS 界面に ZnSO_4 が形成していることが明らかとなった。

文献

- [1] S. Shimakawa, Y. Hashimoto, S. Hayashi, T. Satoh, and T. Negami, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92** (2008) 1086.
- [2] C. J. Glover, G. J. Foran, and M. C. Ridgway, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **199** (2003) 195.

論文・学会等発表 (予定)

- [1] Y. Abe, K. Nakanishi, T. Minemoto, T. Ohta and H. Takakura, 11th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures: ACSIN11 (ポスター発表)

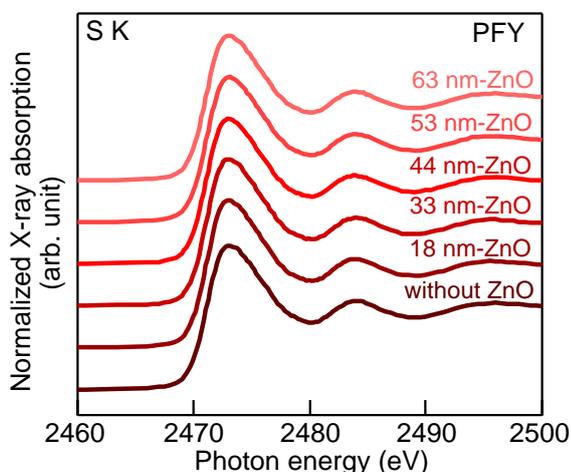


Fig. 1. S K-edge XANES spectra of PFY measurements.

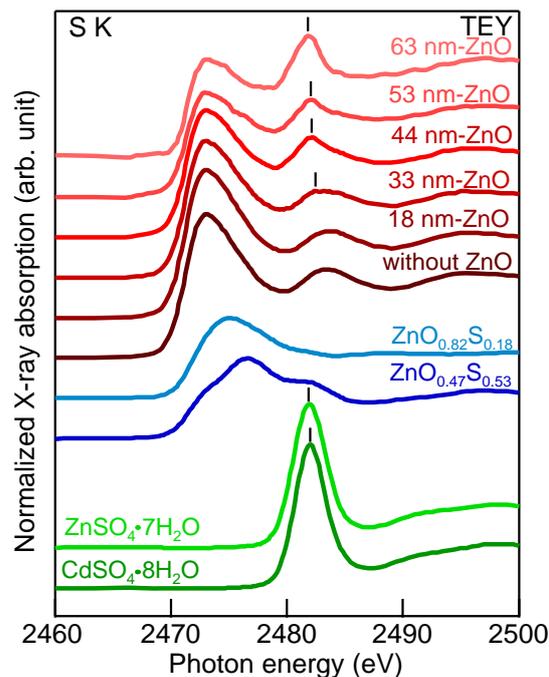


Fig. 2. S K-edge XANES spectra of TEY measurements.

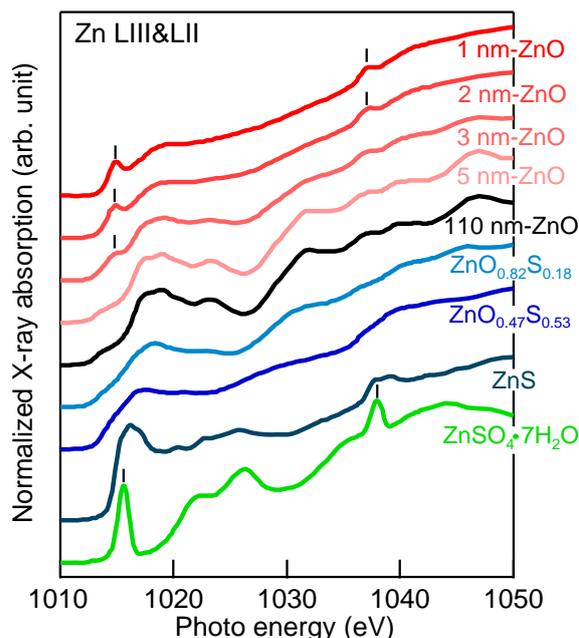


Fig. 3. Zn LIII&LII-edges XANES spectra of TEY measurements.