

CIGS 太陽電池に向けたアモルファス Zn-Sn-O バッファ成長

Growth of amorphous Zn-Sn-O buffer layer for CIGS solar cell

¹⁾東京理科大学 総合研究機構/理工学部

張紹偉¹⁾、石川薫¹⁾、杉山睦¹⁾

S. Chang¹⁾, K. Ishikawa¹⁾, and M. Sugiyama¹⁾

¹⁾Research Institute for Science and Technology /

Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science

Abstract The fabrication of Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS)-based solar cells using amorphous Zn-Sn-O buffer layer grown by RF sputtering have been investigated. Amorphous Zn-Sn-O is expected to improve the short-circuit current in the solar cells owing to the absence of grain boundaries within the amorphous layer. Amorphous Zn-Sn-O also have large bandgap, which can be controlled by controlling the ratio of Sn/(Sn+Zn). A solar cell with the structure ITO/Zn-Sn-O/CIGS/Mo/SLG was fabricated and its performance was estimated by IV measurements. The short-circuit current for cells with a 200 nm thick Zn-Sn-O layer was found to be higher than that for cells with a CdS buffer layer, used as the reference cells; however, the conversion efficiency of Zn-Sn-O-based cell was comparable with those of CdS-based reference cells. These results represent the possibility of achieving a Cd-free CIGS solar cell.

1. はじめに

現在 Cu(In,Ga)Se₂(CIGS)太陽電池のバッファ層として、化学溶液堆積(CBD)法により成長した CdS が主に用いられている。CBD-CdS には、多くの利点があるものの、有毒な Cd の含有、煩雑なウェットプロセスなどの課題を抱えている。そこで我々は代替材料としてアモルファス半導体である Zn-Sn-O に注目した^{1,2)}。Zn-Sn-O は ZnO と SnO₂ のモル分率によってバンドギャップ、抵抗率などの諸特性を制御することができる。RF スパッタ法により Zn-Sn-O バッファ層を成長することで、環境負荷の少ない元素を使用し、かつ簡便なドライプロセスによるバッファ層の成長が可能となる。またアモルファス Zn-Sn-O には結晶粒界が存在しないため、バッファ層内で再結合が起きにくいと考えられ、セル特性の向上が期待できる。

本研究では、RF スパッタ法を用いてソーダライムガラス(SLG)基板の上に Zn-Sn-O 薄膜を成長し、諸特性を調査した。また ITO/Zn-Sn-O/CIGS/Mo/SLG 構造の Zn-Sn-O バッファ層を使用した太陽電池の試作を行った。スパッタ法によるバッファ層の作製により、セルの作製工程全体がドライプロセスになり、より簡便に CIGS 太陽電池を作製できると考えられる。

2. 実験方法

SLG 基板の上に RF スパッタ法により Zn-Sn-O 薄膜を成長した。成長中圧力、RF パワー及び膜厚を変化させ成長した試料に対して、XRD 測定、SEM 観察、EDX 測

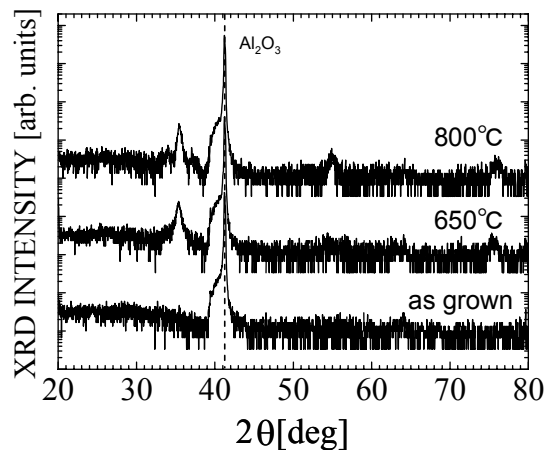


Fig.1 XRD patterns of the Zn-Sn-O films as a function of annealing temperature

定、四探針法を用いた抵抗率の測定及び透過反射測定を行った。また ITO/Zn-Sn-O/CIGS/Mo/SLG 構造のセルを試作し IV 測定を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 Zn-Sn-O 薄膜 XRD パターン

Fig.1 にサファイア基板上 Zn-Sn-O 薄膜を N_2 アニールした試料の XRD パターンを示す。アニール後にピークが確認でき、結晶化したと考えられることから成長時の薄膜がアモルファスであることを確認した。これより、バッファ層内でのキャリアの再結合が減少すると考えられる。

3.2 Zn-Sn-O 薄膜の吸収スペクトル

Fig.2 に Zn-Sn-O 薄膜の吸収スペクトルを示す。Zn-Sn-O のバンドギャップ(E_g)は CdS の $E_g(2.4eV)$ より大きいため、バッファ層として CIGS 太陽電池に適していると考えられる。

3.3 抵抗率の組成比依存性

次に、RF パワーと圧力を変化させて成長した薄膜に対し、四探針法による抵抗率測定を行った、Fig.3 に Zn-Sn-O の各組成比における抵抗率プロットを示す。Zn-rich ($Sn/(Sn+Zn)=0.33$) の場合、 Zn_2SnO_4 が支配的となり、抵抗率が高くなっていると考えられ、Sn-rich ($Sn/(Sn+Zn)=0.67$) の場合、 $ZnSnO_3$ が支配的となり、抵抗率が低くなっていると考えられる。

3.5 Zn-Sn-O バッファ層を用いたセルの試作

上の結果より RF パワー 50W、圧力 0.2Pa、膜厚 200nm の条件で成長した Zn-Sn-O ($E_g=3.76eV$) バッファ層を用いて ITO/Zn-Sn-O/CIGS/Mo/SLG 構造のセルを試作した。Fig.4 に Zn-Sn-O バッファ層を用いたセルの J-V カーブを示す。これより CdS バッファ層を用いたセルと比較し Zn-Sn-O バッファ層を用いたセルで同等な効率を得られた。これは、アモルファス Zn-Sn-O 内部には結晶粒界が存在しないため、結晶粒界における表面再結合が減少したことによると考えられる。また、開放電圧の低下も確認された。これは成長中のスパッタダメージにより光吸収層の表面が傷つけ

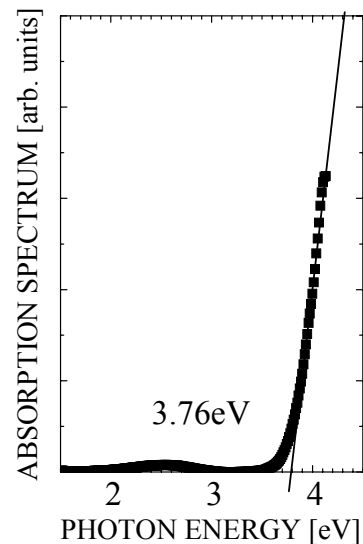


Fig.2 Absorption spectrum of the Zn-Sn-O film

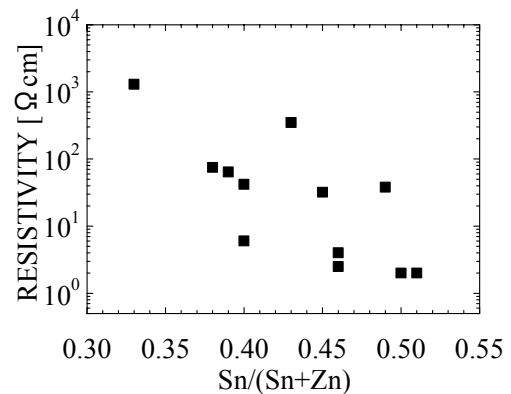


Fig.3 Resistivity of the Zn-Sn-O films as a function of $Sn/(Sn+Zn)$

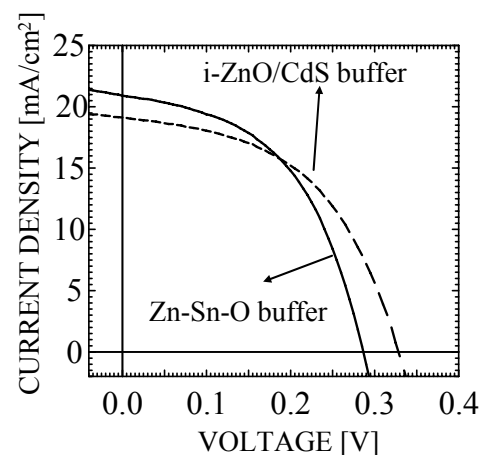


Fig.4 J-V curves of the CIGS solar cells with Zn-Sn-O buffer layer and i-ZnO/CdS buffer layer

られ、pn 界面の品質が悪化したためであると考えられる。これらの結果より、スパッタダメージを低減すること、もしくはより低エネルギーでの成長が必要であると考えられる。

4. 結論

RF スパッタ法よりアモルファス Zn-Sn-O 薄膜の成長を行い、RF パワー、成長圧力を変化させることにより、Sn/(Sn+Zn)モル分率を制御した Zn-Sn-O 薄膜の成長が可能であることを確認した。Zn-Sn-O バッファ層を用いたセルにおいて、CdS バッファ層を用いたセルと同等な効率が得られた。しかしながら、このセルではスパッタダメージが原因と考えられる開放電圧の低下が確認されたことから、より低エネルギーでの Zn-Sn-O バッファ層の成長が必要であると考えられる。

謝辞

本研究の一部は、東京理科大学 総合研究機構先端デバイス研究部門、太陽光発電研究部門、及びグリーン&セーフティー研究センターの援助を受けた。

参考文献

- 1) H. Enoki, T. Nakayama and J. Echigoya, Phys. Status Solidi A, **129** 181 (1992).
- 2) T. Minami, H. Sonohara, S. Takata and H. Sato, Jpn. J. Appl. Phys., **33** 1693 (1994).