

CIGS 太陽電池に向けた ZnSe 層と ITO 透明電極の検討

Study of ZnSe layer and transparent ITO electrode for CIGS solar cell.

一戸 善弘*

Yoshihito Ichinohe

This paper discusses the heat treatment of CIGS / ITO and the growth of ZnSe / ITO. Generally, a CIGS solar cell having a heterojunction uses a CIGS layer for the p-type layer and ZnO for the n-type layer. However, CIGS and ZnO have different crystal structures. Therefore, a buffer layer is required. The buffer layer often uses Cd, there is an environmental problem. Furthermore, the power generation efficiency is not good. Therefore, we are considering changing the n-layer to ZnSe, which has the same cubic-base crystal structure as CIGS. We will also consider using ITO, which has the same cubic-base crystal structure, as a transparent electrode. As a result of the experiment, when CIGS was laminated on ITO and heat-treated, peaks of ITO and CIGS could be confirmed, but a peak of a mixed crystal of ITO and CIGS could not be confirmed. From this, it was found that the heat treatment may be performed while the ITO and CIGS are overlapped, and the fabrication process can be simplified. Also, ZnSe could be grown on ITO. In this case, it was suggested that the crystallinity would be better if the ITO was heat-treated in advance and then ZnSe was grown.

1. はじめに

近年、太陽光発電などの再生可能エネルギーの導入が進められている。そこで、本研究室では Si (シリコン) よりも光の吸収係数が大きい CIGS (CuInGaSe₂: 銅インジウムガリウムセレン) に着目し、高効率な薄膜太陽電池としての検討を行っている。

CIGS 太陽電池は図 1 左に示すような層状構造を持ったヘテロ接合型の pn 接合を持つ。作製方法としては、裏面電極から表面透明電極までを順番に積層させて作られる。従来の CIGS 太陽電池では pn 接合に CIGS と ZnO を用いるが、CIGS は Chalcopyrite (カルコパイライト) 型の結晶構造を持ち、ZnO は Wurtzite (六方ウルツ鉱) 型の結晶構造を持つため、CIGS 上に直接 ZnO を成長させると ZnO の結晶性が悪化し、発電効率への悪影響がある。そのため、CIGS 上へ直接 ZnO を成長させるのではなく、まずバッファ層として CdS (硫化カドミウム) などを液相成長法などで成長させ、その後で ZnO を成長させる。なお、バッファ層は結晶構造の違いを緩和するだけでなく、CIGS 表面の nm オーダーの凹凸の影響を減らす効果もある。しかしバッファ

*北海道科学大学工学部電気電子工学科

層で用いられる CdS は Cd (カドミウム) を含むため、重金属汚染の観点から世界的に使用を減らすことが期待される。

こうした背景を踏まえ、本研究では CIGS 太陽電池の構造を図 1 右のように変更できないか検討している。主な変更点として透明電極材料と n 型層の材料、裏面電極の変更とデバイス作製の積層方向についての変更である。

CIGS 太陽電池を作製するためには透明電極が欠かすことができないが、近年、一般的に透明電極として用いられる材料としては ITO (In₂O₃:Sn: 酸化インジウム錫) が知られており、In₂O₃ (酸化インジウム) に Sn (錫) をドーブした材料で、すでに太陽電池や液晶ディスプレイ、タッチパネルなどにも広く用いられている。ITO は通常の条件下では Bixbyite (ビクスビ鉱) 型の立方晶構造型を持ち、室温で 3.75eV のバンドギャップを持つため、可視光領域で透明である。

n 型層としては ZnSe (セレン化亜鉛) を用いる。ZnSe は ZnO と同様に II-VI 属化合物半導体であるが結晶構造は ZnO と異なり Zincblende (閃亜鉛鉱) 型を持ち、室温で 2.67eV のバンドギャップを持つ

ため、可視光近傍では、紫外～青は吸収するが、n層はp層に比べ極薄くてよいため、ほぼ太陽光の吸収は考えなくてよく、発電効率には影響はないと考えている。また、ZnSeは自己補償効果によりドーピングを行わなくてもn型を示し、Cl(塩素)などをドーピングすることで容易にn型としてキャリア密度を大きくすることができる。また、これらITOとCIGS、ZnSeは全て立方体をベースとした結晶構造のため、バッファ層が不要となると思われる。

裏面電極と作製方向だが、ウェットプロセス(CdSの液相成長)を含む従来の作製方向に比べ、図1右では全てがドライプロセスで行える。そのため、ベースとなる層へのダメージが最小のため、表面と裏面どちらからでも作製することができる。これにより裏面電極も自由に選択することができ、例えば透明電極にすると、表裏両面で発電が可能になる。さらにCIGSより大きなバンドギャップを持った材料に変えた太陽電池を作製し、組み合わせることにより、実質的に他接合太陽電池が実現できるのではないかと考える。

これらを踏まえて、本報告では、ITO透明電極上にCIGSを製膜したCIGS/ITOについて熱処理を行いITOとCIGS間の混晶などの有無についての検討と、ITO透明電極上にZnSeを成長させることができるかについて、主に結晶性の観点から検討を行う。

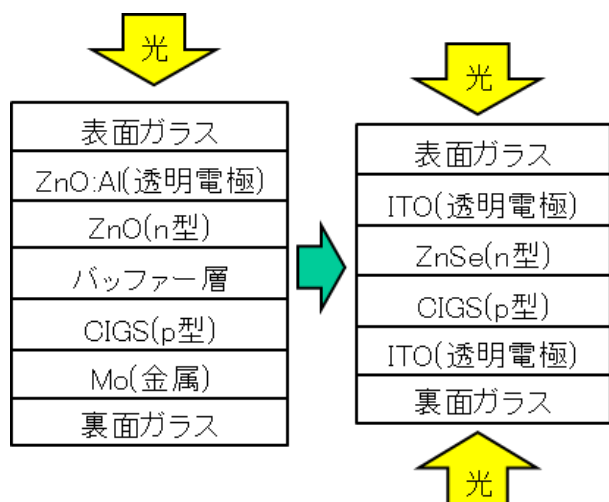


図1 CIGS太陽電池の構造と本研究の構造図

2. 実験方法

実験手順としては、まずスパッタリング法によるITO、CIGSの製膜、次に真空中で熱処理とZnSeの成長を行い、完成した試料についてX線回折による

り、結晶構造などを調べる。

2.1. スパッタリング装置によるITO、CIGS層の作製

スパッタリング法によりITO、CIGSをガラス基板に蒸着させる。スパッタリング装置にて真空にし、Ar(アルゴン)を入れて放電すると、イオン化されたArが原料のITO、CIGSに衝突し、原子を叩き出す。この原子がガラス基板に付着することで製膜できる。本研究では、アネルバ株式会社製スパッタリング装置「L-250S-FH」を用いて、高純度科学社製ITOスパッタリングターゲット($\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, 9:1)、高純度科学社製CIGSスパッタリングターゲット($\text{Cu}(\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})\text{Se}_2$)をMATSUNAMI社製ソーダガラス基板(Micro Cover Glass 18 x 18mm, Thickness No.4)上へ、基板温度を室温(約300K)、真空度 $6.0 \times 10^{-1}\text{Pa}$ 、スパッタリング出力30Wの条件で、60分間堆積させた。

2.2. 高真空下での熱処理とZnSeの製膜

スパッタリング法で蒸着した状態では結晶にはなっていないため、高真空下で熱処理を行うことにより結晶化させる。これにはアネルバ製MBE(Molecular Beam Epitaxy: 分子線エピタキシー)装置内で、カーボンヒーターによって加熱を行う。その後、試料に応じてZnSeの成長を行う。各試料の成長条件を表1に示す。

表1 試料の作製条件

試料種別	CIGS/ITO	ZnSe/ITO	
熱処理温度[°C]	400		400
熱処理時間[h]	2		2
背圧[Pa]	$\times 10^{-7}$		
基板温度[°C]		280	
成長時間[h]		2	4
Zn:Se ビーム圧[Pa]		$1:2 \times 10^{-5}$	

2.3. X線回折装置による結晶性の測定

完成した試料について、X線回折により結晶性評価する。今回、筆者はRigaku Smart Lab($\text{CuK}\alpha 1$, $\lambda = 1.540 \text{ \AA}$)を用いて、アウトプレーン回折法にて $\theta = 20 \sim 50 \text{ deg}$ で2hの測定を行う。

3. 実験結果

3.1. CIGS/ITO の試料外観

図 2 に完成した CIGS/ITO の試料外観を示す。図 2(a) が熱処理前の試料で、図 2(b) が熱処理後である。試料を肉眼で観察した結果、熱処理前は黒色というよりも茶色に近い色合いだったが、熱処理後の試料はより黒色になり、金属光沢も強くなった。また、試料上部に無数の小さな穴が確認された。これはスパッタリングによる製膜の膜厚が均一ではないことと、Cu 以外の元素の蒸気圧が熱処理を行った背圧の 10^{-7} Pa 台よりも高いため、CIGS の脱離が起きたためだと考えられる。

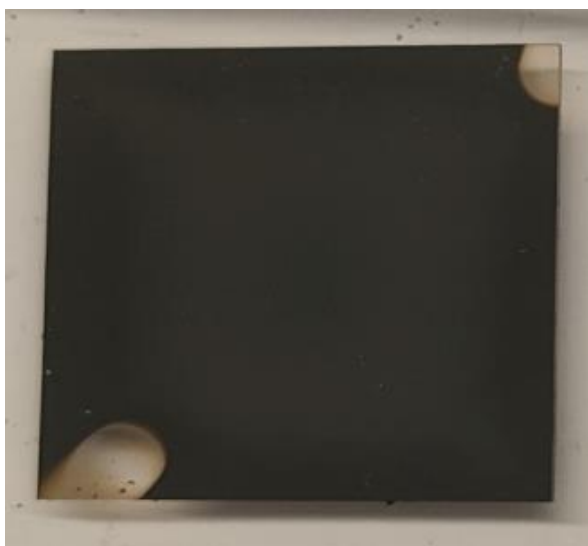


図 2(a) CIGS/ITO 試料外観 (熱処理前)



図 2(b) CIGS/ITO 試料外観 (熱処理後)

3.2. CIGS/ITO の X 線回折の結果

図 3 に CIGS/ITO の X 線回折の結果を示す。ITO,

CIGS それぞれの面からの強いピークが確認できる。また、ITO と CIGS 間の元素による混晶 (例えば InSe や CuSe など) のようなピークが観測されていないことから、結晶化 ITO, CIGS で別々に起きていると考えられる。このことから、デバイスを作製する際は ITO 上に CIGS を積層させたものを熱処理しても問題がないと考えられ、各層ごとに熱処理を行わなくても良いことが判明した。なお、ITO のピーク強度が CIGS に比べ弱い理由は ITO の上に CIGS があるためであり、CIGS 層で回折する分、ITO 層に届く X 線の強度が小さくなるためである。

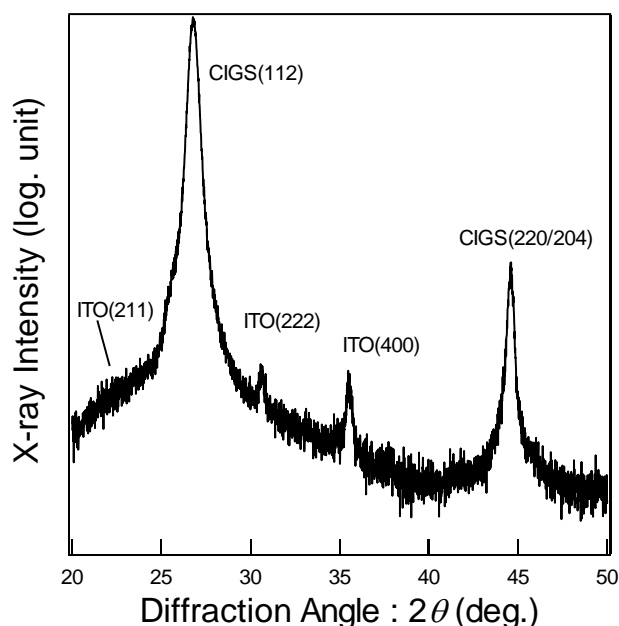


図 3 CIGS/ITO の X 線回折の結果

3.3. ZnSe/ITO の試料外観

図 4 に完成した ZnSe/ITO の試料外観を示す。図 4(a) と (b) では色合いと光沢が異なり、ITO の熱処理無しの試料の方が、色が薄く、光沢が無かった。また、基板を支持していた部分 (図中の 2 カ所の矩形部) は Zn と Se のビームがかからない部位なので、ZnSe は成長しない。つまり、ベースとなる ITO が直接観察できる部位だが、ここについては ITO の熱処理の有無による違いは見られなかった。さらに 3.1 節で CIGS/ITO に見られた脱離によるものと思われる穴などは確認できず、試料全体でほぼ均一の膜になっていると考えられる。

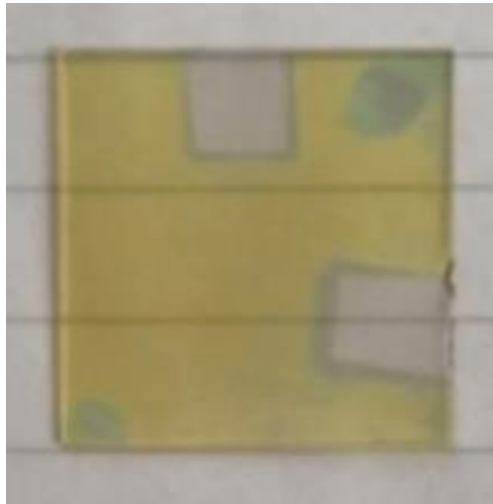


図 4(a) ZnSe/ITO 試料外観 (ITO の熱処理無し)

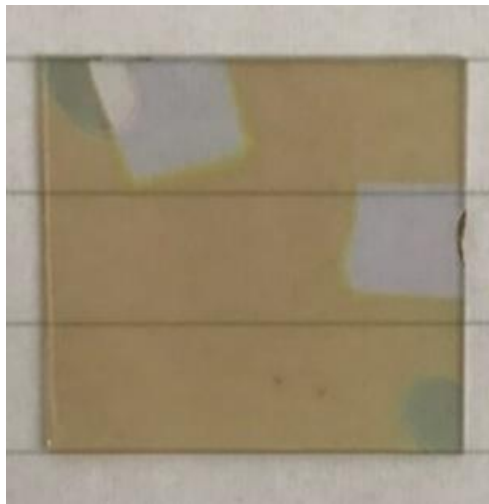


図 4(b) ZnSe/ITO 試料外観 (ITO の熱処理有り)

3.4. CIGS/ITO の X 線回折の結果

図 5 に ZnSe/ITO の X 線回折の結果を示す。ITO の熱処理を行わずに ZnSe を成長させた試料 (図下部) は ITO のピークが見られず、ZnSe(111)と ZnSe(012)のみが確認できる。これはスパッタリングの製膜では ITO は結晶化しないためである。なお、ZnSe のピークが(012)よりも(111)の方が強い理由は不明である。熱処理後の X 線回折の結果では ITO のピークも見られることから、ITO が結晶化していることがわかる。ITO のピークが ZnSe に比べ小さいのは、CIGS/ITO の X 線回折の結果と同様に ITO の上に ZnSe があることで、X 線が ZnSe での回折する分、ITO 層に届く強度が小さくなるからである。熱処理前後の結果を比較すると ZnSe(111)と(012)のピーク強度の関係が反対になっている。これは ZnSe(012)のピークと ITO(400)のピークがほぼ同じ回折角を持っており、ピークが強められたためだ

と考えられ、ZnSe の結晶が選択的に(012)より(111)の方が成長しやすいということはないと考えている。また、Seo らの報告⁽¹⁾によると、ZnSe ナノワイヤーに見られる X 線回折の結果とは異なり、ZnSe(100)や(101)のピークは見られなかったため、ZnSe が膜成長しているのではないかと考えられる。今回の実験結果からは ITO の熱処理の有無は ZnSe の成長への影響を断ずることはできないが、ZnSe(012)と ITO(400)のピークが重なっているとはいえ、ここまでの半値全幅が狭いことを考慮すると、予め ITO に熱処理を行った後に ZnSe を成長させる方が結晶性はよいと考えられる。

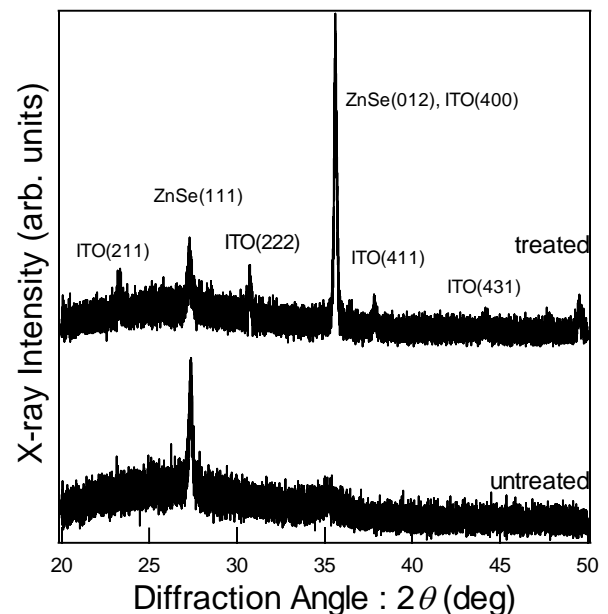


図 5 ZnSe/ITO の X 線回折の結果

4. おわりに

本報告では両面太陽電池を作製するにあたり、ITO 上に CIGS を製膜した後で熱処理する方法と ITO 上に ZnSe を製膜する方法について実験を行い、各層の材料を変更することで、作製プロセスについても変更できるのかを探った。その結果、両プロセスとも製膜が可能であることを判明し、今後、両面太陽電池製作において発電効率の検証や pn 層の材料、透明電極材料について、変更などを容易に行えることが示唆された。

参考文献

- (1) Keumyoung Seo, Jihye Bong, Jae-Woo Kim, Yoon-Ho Song: Substrate-Dependent Differences in the Crystal Structures and Optical Properties of ZnSe Nanowires, Journal of Nanomaterials, pp.1-6, (2015).