

短波長光ダウンシフト ZnS 層: 高効率酸化物光電変換デバイスへの応用

豊橋技術科学大学 機械工学系 材料・生産加工コース

Khoo Pei Loon

1. はじめに

近年、超低コスト次世代酸化物光電変換デバイスは注目を集めており、既存のシリコン太陽電池のトップセルとしての応用が期待されている¹⁾。銅酸化物太陽電池をトップセルとして Si 太陽電池(PV)と組み合わせる(図1)と、試算では、変換効率は 28.5%に達する可能性が示唆されている。一方、超低コスト化による普及と大量生産のためには水溶液プロセスでの製造が不可欠であるが、水溶液プロセスで形成される Cu_2O 太陽電池の変換効率はまだ低い。

本研究課題では、ワイドバンドギャップ持つ II-VI 族化合物半導体 ZnS に着目し、図 2 (a)に示すように薄膜バッファ層として挿入し、超低コスト全水溶液プロセスの electrodeposition (ECD- Cu_2O /CBD-ZnS または ECD-ZnS/ECD-ZnO) 薄膜太陽電池を提案し、キャリア再結合抑制できるスパイク型バンド構造の形成を考案した。スパイク型バンド構造は、励起されたエキシトンをも $\text{p-Cu}_2\text{O}$ の伝導帯に効率的に集め、量子トンネル効果によるキャリア再結合の低減を通じて、開放電圧 (V_{oc}) および曲線因子 (FF) の向上が期待される。

また、ZnS は 3.6 eV のバンドギャップを持っており、紫外線領域のような高エネルギー光を吸収して電子が励起され、その結果としてフォトルミネッセンス(Photoluminescence、PL)により低エネルギー光(可視光領域)へとダウンシフト(DS)する特性を有している。この特性により、通常はキャリア生成に寄与せず熱損失を引き起こす高エネルギー光(例: $\text{p-Cu}_2\text{O}$ のバンドギャップエネルギーを大幅に超える紫外線)を吸収し、可視光領域でのフォトルミネッセンスとして発光する。これにより、本来光電変換にあまり寄与しない 400 nm 以下の光も Cu_2O 吸収層が吸収可能な波長域へと変換され、光電変換の短絡電流密度 (J_{sc}) と直接関連する EQE の積分面積を大幅に増加させることが可能となる。DS 効果を調べるため、窓層として 2(b)概略図のようなデバイス構造を考案し調査した。

ZnS 層は主に化学浴析出法 (Chemical Bath Deposition、CBD)、電気化学析出法 (Electrochemical Deposition、ECD) を用いて薄膜の形成を検討した。作製した ZnS 薄膜また

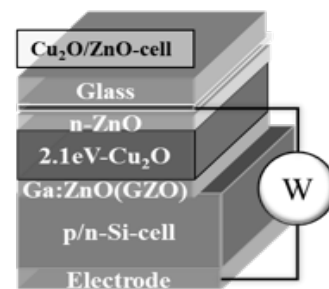


図 1. Si/ Cu_2O 系 2 接合太陽電池の模式図

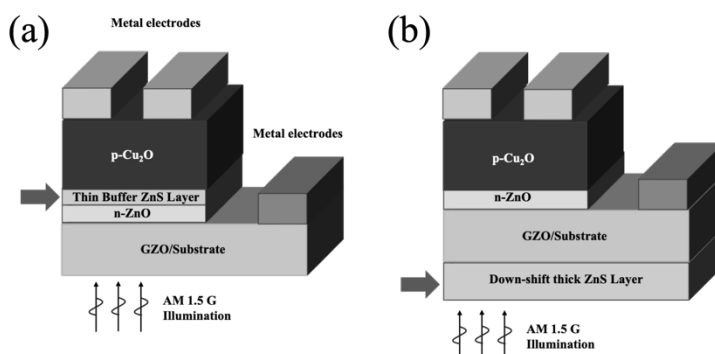


図2. バンド制御ZnS薄膜バッファ層の挿入 (a)及び紫外線変換窓層ZnSの構築 (b)

は光変換層として電気化学的に構築した銅氧化物光電変換デバイスへ導入し、光学評価および外部量子効率に基づき、光電変換デバイスへの影響を調査した。

2. ZnS 膜の形成(CBD 法及び ECD 法)

前述のように、ZnS 層は窓層（単純なダウンシフト (DS) 窓層）またはバッファ層（バンド構造制御およびダウンシフト光変換機能を併せ持つ層）として設計・構築されている。ZnS は複数の手法で作製可能であり、ZnS を含む Zn(S, O, OH) などの亜鉛化合物は、CIGS 太陽電池をはじめとするエネルギー変換デバイスにおけるバッファ層として広く利用されている²⁾。本研究では、電気化学手法で形成された n-ZnO/p-Cu₂O 氧化物光電変換デバイスに適するバッファ層又は紫外線変換層を調査するため、CBD 及び ECD で ZnS 膜を形成し膜形態観察及び光学評価を行った。

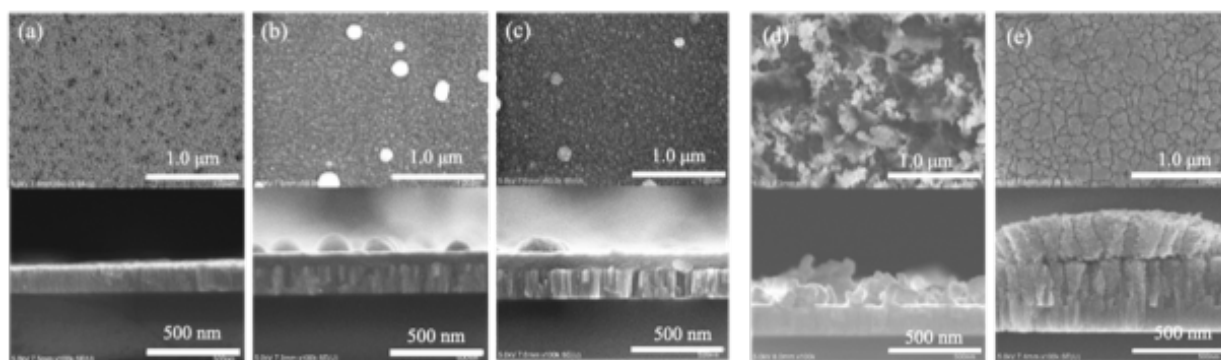


図3 浸漬時間 5 min-CBD (a), 30 min-CBD (b), 及び2 h-CBD(c)の表面・断面FESEM観察画像。電気化学析出法で形成される-0.4 V-ECDは(d), -0.8 V-ECDは(e)。

単層の CBD-ZnS 及び ECD-ZnS を評価するために、基板上 CBD 法で浸漬時間を 5 s から 2 h の範囲で ZnS を製膜した。図 3(a)~(c)に、CBD-ZnS 単層の表面および断面から観察された FE-SEM 像を示す。ECD 法では、硝酸亜鉛 0.08 mol/L、チオ尿素 0.01 mol/L の溶液を使用し、浴温 63℃で電位-0.4 V, -0.8 V vs. Ag/AgCl、 -0.5 C/cm^2 の電気量で製膜した(図 3(d)~(e))。断面像からは、製膜時間は CBD 浸漬時間が長く連れ ZnS 層が基板の上に厚く成長することが観察された。ECD-ZnS では、両電析電位-0.4 V, -0.8 V vs. Ag/AgCl とも膜をそれぞれ約 100 nm 及び 1.3 μm の膜が観察されたが断続するような形態を持つ。CBD-ZnS および ECD-ZnS 膜の光学的 UV-vis 測定の結果、約 345 nm の吸収端が確認された。また、Tauc プロットから推定されたバンドギャップは 3.58 eV から 3.65 eV の範囲であり、報告されている ZnS のバンドギャップ値と一致していた。

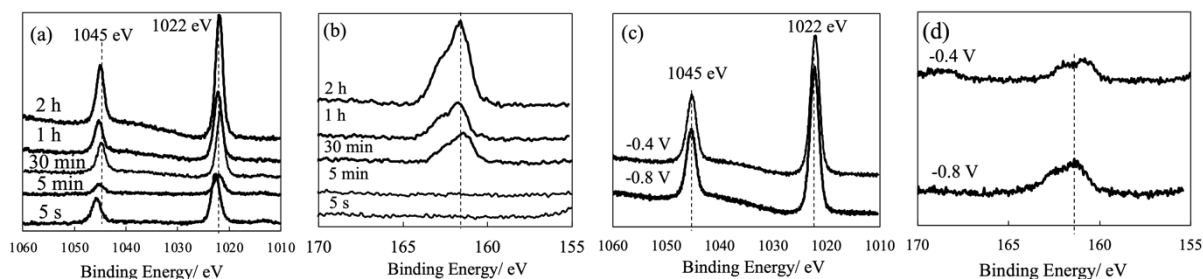


図4 浸漬時間 5 s~2 h-CBDのZn 2p スペクトル(a)及び S2p スペクトル (b), -0.4 V-ECDと-0.8 V-ECDのZn 2p スペクトル (c)及びS2p スペクトル(d)。

また、図 4 に示しているように、XPS の結果から、作製された ZnS 試料における Zn 2p 1/2 および 2p 3/2 の結合エネルギーをそれぞれ 1045.0 eV および 1022 eV で観測した結果を示している。また、S 2p 1/2 の結合エネルギーは 162.0 eV で観測された。Zn 2p および S 2p の全ての結合エネルギー値は、既報の結果と一致しているから、CBD 及び ECD-ZnS の形成ができたことを示唆している³⁾。

3. 酸化物光電変換デバイスの構築および ZnS バッファ層の挿入

CBD と ECD 両手法において形成された ZnS 層を n-ZnO/p-Cu₂O 光電変換デバイスへ組み込む場合、目的に応じて膜厚の調整が必要である。具体的には、バンド構造制御を目的とする場合には、トンネル効果を発揮できるような薄さ（数十 nm 程度）が求められ、低抵抗特性を持つことが重要である。一方、DS 光変換層として使用する場合には、高い吸光度を実現するためより厚い膜厚が必要とされる。そのため、図 2(a)に示しているように、デバイス挿入されるバッファ層 CBD-ZnS は浸漬時間を極短の 5 s, 10 s, 1 min, 5 min の条件で形成し評価し、ECD-ZnS は -0.4 と -0.8 V でそれぞれ -0.01 及び 0.001 C/cm² の電気量で製膜した。CBD 法は、硫酸亜鉛 0.02 mol/L を 80 mL、硝酸アンモニウム 0.02 mol/L を 80 mL、水酸化ナトリウム 1.0 mol/L を 200 mL 混合した溶液を 93°C に保ち、チオ尿素 0.02 mol/L を 80 mL 混合し、回転速度 200 rpm で攪拌した。ECD 法は、硝酸亜鉛 0.08 mol/L、チオ尿素 0.01 mol/L の溶液を使用し、浴温 63°C で電位 -0.4 V, -0.8 V vs. Ag/AgCl、電荷 -0.01, -0.001 C/cm² で製膜した。この溶液に試料を 5 s~5 min 間浸漬させた。CBD 法及び ECD 法により作製した Zn(O,S)層上に ECD 法により p 型 Cu₂O 層を製膜し、真空蒸着法により、電極を付けてデバイス化した。

共通の銅酸化物光電変換層は、Ga ドープ ZnO 基板(Ga:ZnO)上に三電極式セルを用いて ECD 法により厚さ約 200 nm の n-ZnO 製膜を行った後、1.5 µm p-Cu₂O 膜を続けて製膜した。n-ZnO の製膜は 8 mmol/L の硝酸亜鉛水溶液、Cu₂O の製膜は 0.4 mol/L 酢酸銅と 3 mol/L 乳酸を含む水溶液を使用し、水酸化ナトリウムを用いて pH を 12.5 に調整した。

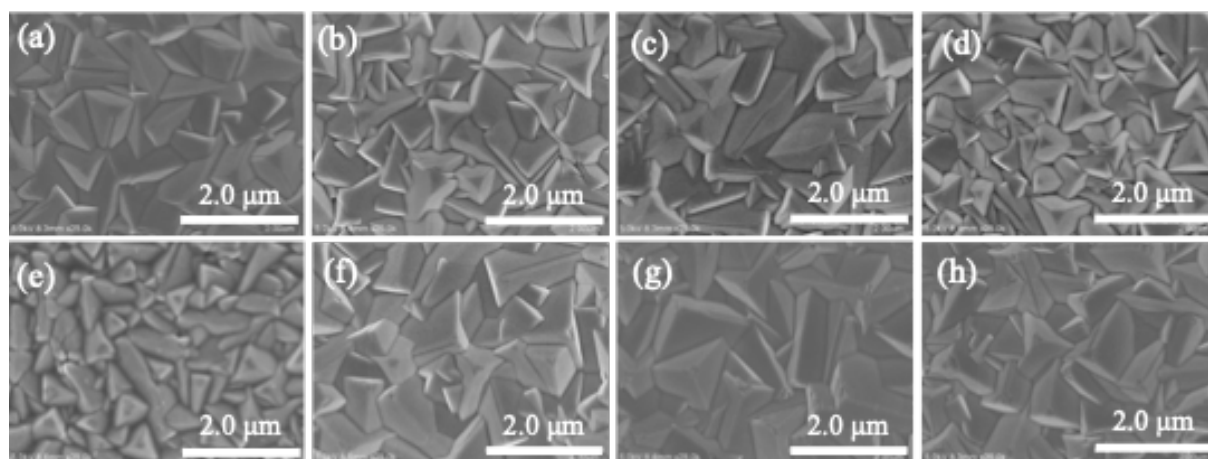


図5 浸漬時間 5 s (a), 10 s (b), 1 min (c), 5 min (d) の CBD-ZnS 表面 FE-SEM 写真及び -0.01 C cm⁻² (e), -0.001 C cm⁻² (f) -0.4 V-ECD と 0.01 C cm⁻² (g), -0.001 C cm⁻² (h) -0.8 V-ECD の表面 FE-SEM 写真。

形成された p-Cu₂O/CBD-ZnS/n-ZnO 及び p-Cu₂O/ECD-ZnS/n-ZnO の表面観察 FESEM を図 5 に示す。ZnS 層の挿入は、その後の Cu₂O 層の堆積に影響を与えたものの、全体的な形態は同じピラミッド状の結晶形状を維持しており、これは(111)配向を示唆している。

図6はZnS挿入なしのn-ZnO/p-Cu₂O光電変換デバイスとCBD-ZnS及びECD-ZnSのバッファ層の光電特性を表す外部量子効率及びI-Vグラフを示す。EQE測定では、図6(a)に示すように、CBD-デバイスでは製膜時間が長くなるにつれてEQEが低下する傾向が見られた。この現象は、膜厚の増加に伴う抵抗の上昇が原因であると考えられる。同様に、図6(c)からECD-デバイスにおいても膜厚の増加による影響が確認された。

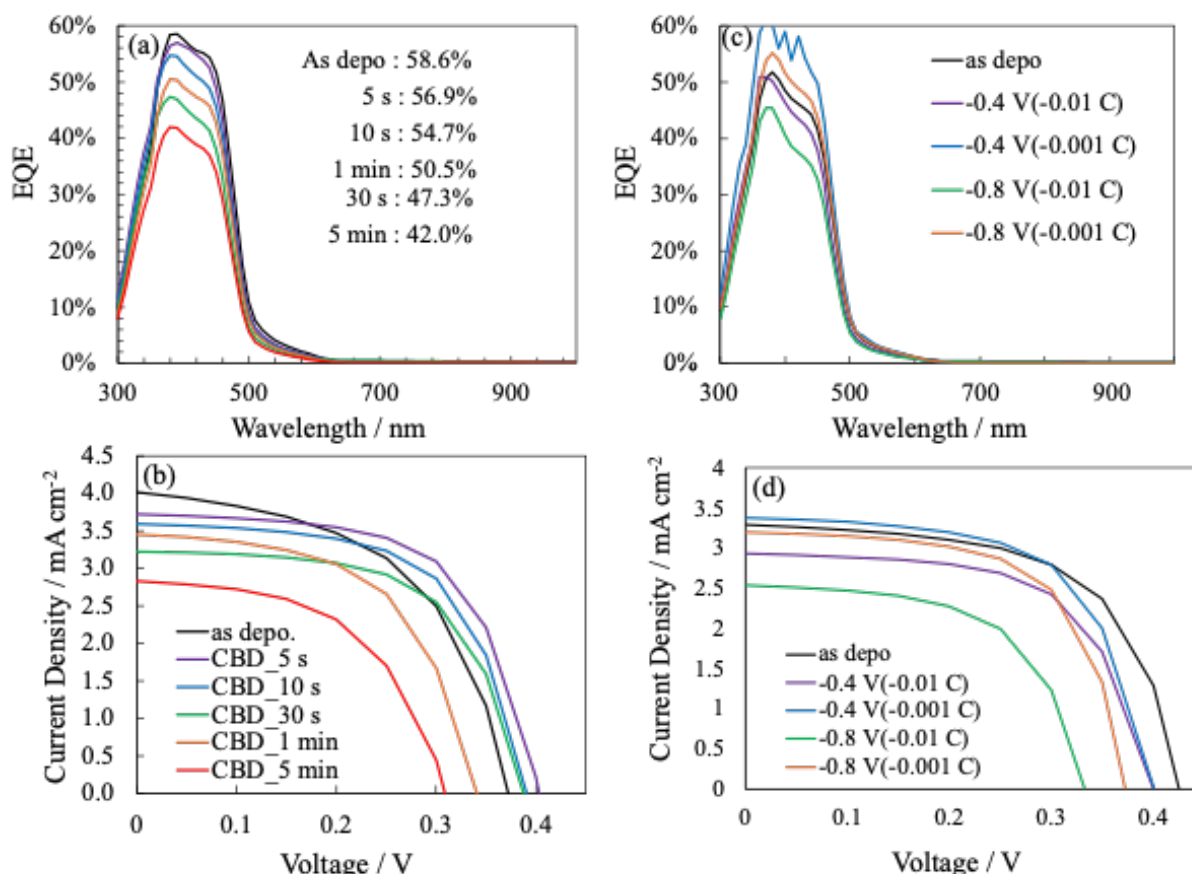


図6. As-depo及び5 s~5 min-CBDの外部量子効率EQE (a), I-V特性(b), as-depo.2 及び -0.4, -0.8 V-ECDの外部量子効率(c)及びI-V特性(d).

I-V 測定の結果、CBD-デバイスでは短絡電流密度 (Short-circuit current density, J_{sc}) が EQE の減少傾向と一致した一方、製膜時間 5~10 s の条件では、開放電圧 (V_{oc}) および曲線因子 (FF)がそれぞれ 0.37 V と 0.52 から 0.4 V と 0.62 までの増加が測定され、これにより変換効率がバッファ層なしのデバイス (as-deposited) の 0.78%の約 1.2 倍となる 0.93% まで向上した。特に、製膜時間 5 s で最も高い変換効率を得られたことから、適切な膜厚の選択がデバイス性能の最適化に重要であることが示唆される。一方で、CBD における浸漬時間が 10 s を超えると、膜厚の過剰な増加により抵抗が顕著に増加し、その結果、変換効率の低下が確認された。また、ECD-ZnS においては、電位 -0.4 V および -0.8 V、電気量 -0.001 C/cm² の条件で作製された膜の最大外部量子効率 (EQE) は、同じバッチで作製された as-deposited 試料の最高値である 51% を基準として比較して EQE 特性を維持していた。 J_{sc} においては相応に高い値を保持していたが、 V_{oc} は減少する傾向が観察され、-0.4 V の -0.001 C/cm² ECD-ZnS デバイスの

変換効率は as-deposited と変わらず 0.84% だったが、-0.8 V の -0.001 C/cm² では 0.74% まで減少した。

デバイス各層の価電子帯最大値 (Valence Band Maximum, VBM) を XPS により測定し、それに光学的に推定されたバンドギャップ値を組み合わせてバンドアライメントの変化を調査した。その結果、図 7 に示すように、CBD-ZnS および ECD-ZnS の挿入がいずれの場合もスパイク型バンドオフセットを形成することが確認された。n-ZnO と p-Cu₂O ではクリフ型バンドオフセットを形成しており、緻密な薄い ZnS ワイドバンドギャップバッファ層が挿入された場合、p-n 接合付近のキャリアの再結合を抑制する。特に、CBD-ZnS は Voc や FF の向上はスパイク型バンドオフセットが形成されたことを示す明確な変化と言える。一方、ECD-ZnS 膜においては、FESEM 観察からは緻密な ECD-ZnS 膜の形成ができず、バッファ層の役割を果たしていない可能性がある。

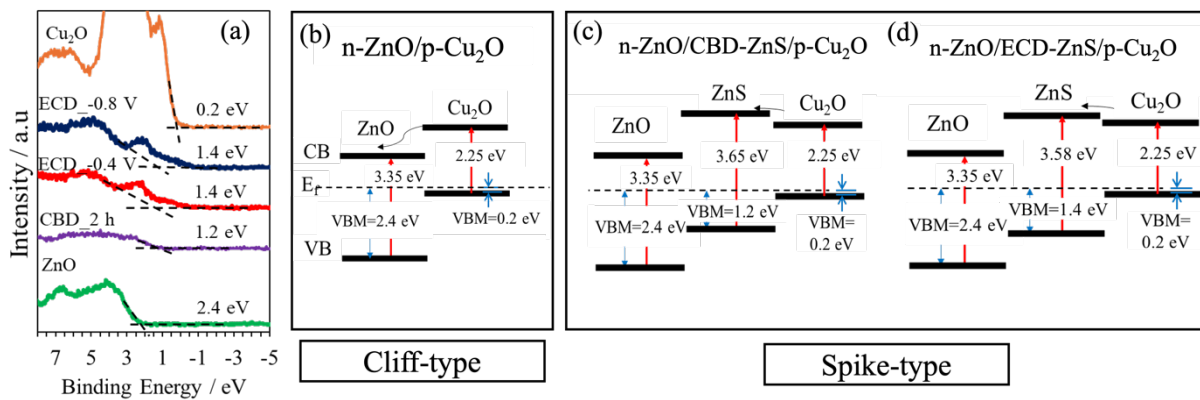


図 7 デバイス各層の VBM を測定した XPS スペクトラ (a), クリフ型 n-ZnO/p-Cu₂O バンドオフセット (b), CBD-ZnS の挿入 (c), 及び ECD-ZnS の挿入 (d) により形成されたスパイク型バンドオフセット。

デバイスのさらなる最適化には、ZnS 層の厚さや製膜条件を精密に制御することが重要である。EQE 測定では、Fig. 2 に示すように CBD-デバイスにおいて製膜時間が長くなると EQE が低下し、膜厚増加による抵抗上昇が原因と考えられた。I-V 測定では、CBD-デバイスで短絡電流密度 (J_{sc}) が EQE の傾向と一致したが、5~10 s で開放電圧 (V_{oc}) や曲線因子 (FF) の増加が見られ、変換効率は 5 s で as depo. の約 1.2 倍 0.93% に増加した。これはスパイク型バンドアライメントによる内蔵電圧の向上が要因と考えられる。一方、ECD-デバイスではバッファ層 Zn(O, S) の影響はほとんど観察されず、緻密な膜の形成が確認できなかった。このため、部分的なバンドアライメントが依然としてクリフ型のままであったことから、バッファ層としての効果が小さいと考えられる。

4. DS-ZnS 変換窓層の形成

同様の手順で p-Cu₂O/n-ZnO デバイスを作製し、図 2(b) に示すような厚い ZnS 窓層を CBD 法で 1,2 h 間浸漬して製膜した。また、膜厚が稼げる製膜手法としては抵抗加熱蒸着法 (Resistance Thermal Evaporation, RTE) を使用し、30 min, 2 h 間製膜した。

図 8 (a) に石英基板上形成された ZnS 単層の光学反射スペクトルを示す。XRD 測定では、CBD-ZnS 層においては結果を示し真空蒸着法で作製した蒸着-ZnS 層では立方晶 ZnS(111) ピークが確認された。CBD-ZnS 1 h 及び 2 h はそれぞれ 375 nm、360 nm の吸収端を示し、RTE-ZnS

30 min 及び 2h 層はいずれも 400 nm 付近の吸収端を示した。図 8(b)はそれぞれの XRD 回折パターンを示す。すべての XRD スペクトラは 22° 基板由来の広い石英ピークを示すほか、RTE 30 min 及び 2h はそれぞれ 28.57° と 28.63° の高いピーク及び 47.37° と 48.05° の低いピークを示す。また、CBD 1h と 2h では、 28.6° 付近に広いショルダーピークを示す。これらのピークは PDF カード番号 00-074-1063 の ZnS(111)ピークである 28.65° と (220)ピークの 47.66° に

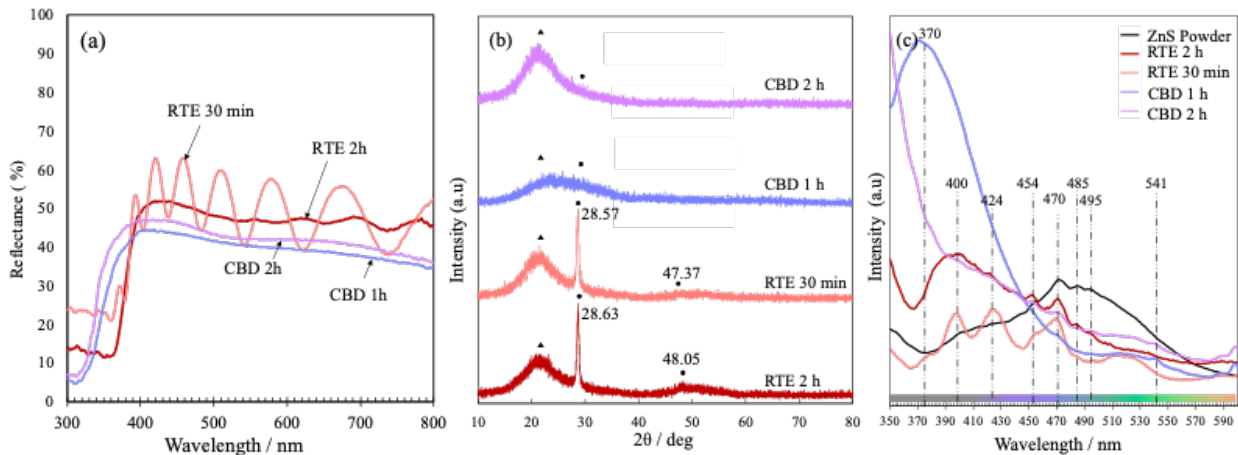


図 8 RTE-ZnS 30 min, 2h と CBD-ZnS 1h, 2h の光学反射スペクトル (a), XRD 回折 (b), 及びフォトルミネッセンススペクトル (320 nm 励起), (c).

近いことから、CBD 1h, 2h 及び RTE 30 min, 2h で ZnS 膜が形成されたことが示唆された。

図 8 (c)は PL 測定 (励起波長 320 nm) を示す。複数のピークが測定され、CBD-ZnS 1 h, RTE-ZnS 層では、約 350~470 nm のピークが確認され、 V_s (Sulfur vacancies) に属する 424 nm のピーク、ZnS の界面にある S のダングリングボンドによる 470 nm のピークを含む多数 ZnS 特有の PL ピークを示した⁴⁾。特に、CBD-1h では高い 360~370 nm のピークが確認された。

図 9 は As-deposited デバイス及びそれぞれ DS 窓層を形成した後測定した外部量子効率の変化を示す。CBD-1h 以外は、CBD-2h, RTE-1h, 及び RTE-2h はすべて減少した EQE を示した。RTE-1h~2h は、製膜前後で 400 nm 付近から 450 nm 付近へのピークシフトが見られたが、全般的 EQE の減少が起きた。n-ZnO/p-Cu₂O デバイスは 200°C を超える温度では、p-n 接合近辺で Cu₂O が酸化されることによりナノボイドが形成され、これが EQE を悪化させる要因となることが報告されている⁵⁾。このため、抵抗加熱蒸着時における加熱は、デバイス性能の劣化を引き起こす主要な要因となっている可能性がある。一方、CBD-2h の条件では EQE の全般的な減少が比較的少ないことが確認された。この理由として、形成された ZnS 層の厚さが増加し、図に示す反射スペクトルからも分かるように、CBD-1h の ZnS 層に比べて全般的に反射率が高いことが挙げられる。この反射率の増加は、表面での光散乱などによって光が光吸収層に到達するのを妨げた結果であると考えられる。

CBD-1h の EQE 測定では 630 nm から短い波長 330 nm まで顕著の増加が観察され、特に 360-370 nm においては増加する EQE が 9% も増えた。図 8 の結果から、ZnS のバンドギャップより大きいエネルギーを持つ光が照射されると、電子が励起され、ダウンシフト効果 (Down-shift 効果: 高エネルギー光が低エネルギー光へ変換される現象) が発生することが示された。特に、CBD-1h の場合、360~370 nm に強い PL 発光が観察された。この PL 発光は p-Cu₂O 層に到達して吸収されることで、光電変換およびキャリア輸送が促進され、高い EQE として測定された。また、短絡電流密度 (J_{sc}) も 3.28 mA/cm² から 3.62 mA/cm² へ増加し、それに伴い変換効率も 0.33% から 0.45% に向上した。

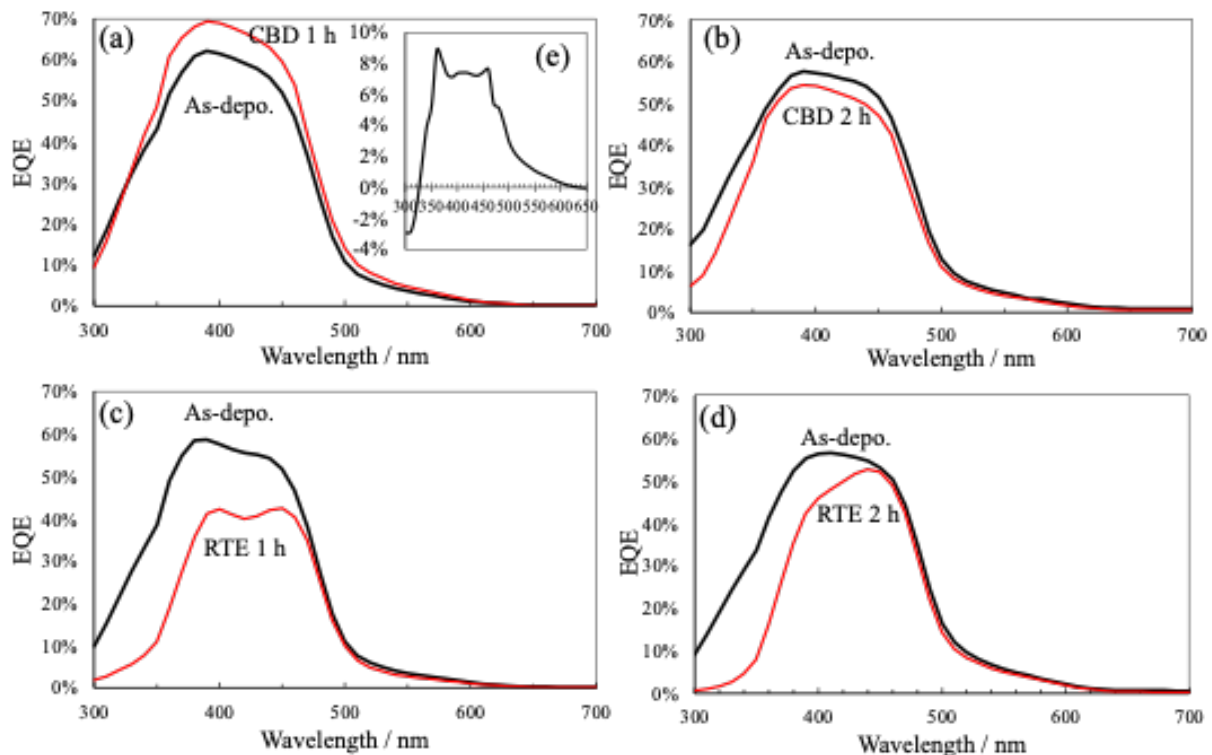


図 9 As-deposited デバイス及びそれぞれ ZnS 窓層を形成した後測定した外部量子効率の変化: CBD 1h (a), EQE の差分 (e), CBD 2 h (b), RTE 1 h (c), 及び RTE 2 h (d).

9. まとめ

本研究では、II-VI 族化合物 ZnS をバッファー層およびダウンシフト (DS) 光変換層として n-ZnO/p-Cu₂O 光電変換デバイスに導入し、その性能向上効果を検証した。特に、化学浴析出法 (CBD) による ZnS 層の形成が、デバイス性能に与える光電変換の増強効果を示した。

CBD 法で作製された ZnS 層は、製膜時間 1 時間の条件下で、ZnS 層の吸収端 (約 360 nm) とフォトルミネッセンス発光 (360~370 nm) が p-Cu₂O 層への光吸収を促進し、光電変換効率 (EQE) を約 1.2 倍向上させた。この結果、ダウンシフト (DS) 効果により、紫外線領域の高エネルギー光を効率的に可視光領域へ変換し、デバイス全体の性能が大幅に改善されることが示唆された。一方で、製膜時間が長くなると膜厚の過剰増加による抵抗の上昇が EQE 低下の要因となることも確認された。

また、電気化学析出法（ECD）による ZnS 層では緻密性が不足し、バッファ層としての効果が限定的であることが示唆された。さらに、真空蒸着法（RTE）で形成された ZnS 層は、製膜時の加熱がデバイスに悪影響を与え、性能低下を引き起こす可能性があることが明らかになった。

総括すると、本研究は ZnS 層が光電変換デバイスの性能向上に寄与し得ることを実証した。特に、CBD 法による ZnS 層の形成は、ダウンシフト(DS)効果とバンドアライメントの改善を通じてデバイス効率を最適化する強力なアプローチである。本成果は、低コストかつ高効率な酸化物光電変換デバイスの開発に向けた新たな可能性を提示するものである。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) S. Shibasaki et al. *Appl. Phys. Lett.* 119, (2021), 242102.
- 2) M. Izaki et al., *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 24, (2016), 397-404.
- 3) Ullah, M.H.; Kim, I.; Ha, C.S. *Mater. Lett.* (2007), 61, 4267–4271.
- 4) H.-Y. Lu et al. *Journal of Crystal Growth*, 269, (2004), 385–391
- 5) Pei Loon Khoo, et al. *Thin Solid Films*, 653, (2018), 158-164.