電気化学測定を用いたカルコゲナイド薄膜のキャラクタリゼーション
 Characterization of Several Chalcogenide Thin Films Using Electrochemical Techniques

阪大太陽エネ研¹ 立命館大理工² 京大工³

池田 茂^{1*}、Wilman Septina¹、川崎義人¹、峯元高志²、野瀬嘉太郎³、松村道雄¹

¹Osaka Univ., ²Ritsumeikan Univ., ³Kyoto Univ.

Shigeru Ikeda^{1*}、Wilman Septina¹、Yoshihito Kawasaki¹、Takashi Minemoto²、
 Yoshitaro Nose³、Michio Matsumura¹

*E-mail: siked@chem.es.osaka-u.ac.jp

[はじめに] 薄膜太陽電池に利用される、あるいは、利用されることが期待される化合物半導体のバンド端の決定は、伝導帯下端 (CBM) のバンドオフセット (ΔE_c) が適当となるバッファ層材料を選択するうえで重要である。ここでは、各種化合物薄膜について電気化学的な測定手法を利用して、CBMと価電子帯上端 (VBM) の位置を見積もることを試みた。

[実験] Moコートガラス基板上に堆積させた各種化合物薄膜 (CuInS_2 、 Cu(In,Ga)S_2 (Ga:25%)、 Cu(In,Ga)Se_2 (Ga:30%, CIGS)、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 、 ZnSnP_2) を作用極、Ptワイヤを対極、 Ag/AgCl 電極を参照極とする3電極セルを用いて電気化学測定を行った。微分容量-電極電位 (C_d -V) 測定は、0.1 M Na_2SO_4 水溶液中 (pH 9) で、6~10 kHzの変調周波数で測定した。また、0.2 Mの $\text{Eu(NO}_3)_3$ を含む水溶液 (pH 3) 中で、各種波長の単色光を照射して観測される光電流、および、550 nmの単色光を照射しながら電極電位を掃引することで得られる光電流を、ロックイン検出により測定した。

[結果] CuInS_2 薄膜の C_d -V測定結果のMott-Schottkyプロットは負の勾配を示し、p型の半導体特性が確認された。また、x軸への外挿からフラットバンド電位 (E_{fb}) が-0.12 V (vs. Ag/AgCl) であることを見積もられた。なお、プロットの傾きは変調周波数で変化したため、アクセプター濃度は決定できなかった。

$\text{Eu(NO}_3)_3$ を含む水溶液中で、照射光波長を変えて CuInS_2 電極の光電流を測定した結果、光電流のオンセット波長が815 nmと見積もられ、バンドギャップ (1.52 eV) に対応した。また、波長550 nmの単色光を照射しながら CuInS_2 電極の電位を掃引することで、光電流のオンセット電位が0.1 V (vs. Ag/AgCl) と見積もられた。 Cu(In,Ga)S_2 、 Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS)、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 、 ZnSnP_2 についても同様に光電気化学測定を行うことで、バンドギャップと光電流のオンセット電位を見積もることができた。C-V測定から得た CuInS_2 の E_{fb} を基準にして、これらの結果から各薄膜のCBMとVBMを見積もった。結果を図1に示す。CIGSと比較すると、ここで示したいずれの材料もCBMが浅い (負側にある) ことが示唆された。

図 1. 各種化合物薄膜のバンド端の相対位置