## 18p-D7-4

## MBE-CdS/CZTSSe 界面の in-situ PES/IPES 評価; VI 族混晶比依存性

## In-situ PES/IPES Study of MBE-CdS/CZTSSe Interface; Effect of VI-Group Elements Mixing Ratio

鹿児島大<sup>1</sup>, 産総研<sup>2</sup>, 昭和シェル石油<sup>3</sup>

<sup>o</sup>帖地 宏典<sup>1</sup>, 森田 英揮<sup>1</sup>, 吉本 翔<sup>1</sup>, 福山 貴之<sup>1</sup>, 反保 衆志<sup>2</sup>, 柴田 肇<sup>2</sup>, 松原 浩司<sup>2</sup>,
仁木 栄<sup>2</sup>, 酒井 紀行<sup>3</sup>, 加藤 拓也<sup>3</sup>, 杉本 広紀<sup>3</sup>, 寺田 教男<sup>1,2</sup>

Kagoshima Univ.<sup>1</sup>, AIST<sup>2</sup>, Showa Shell Sekiyu<sup>3</sup>

## <sup>o</sup>K. Chochi<sup>1</sup>, H. Morita<sup>1</sup>, S. Yoshimoto<sup>1</sup>, T. Fukuyama<sup>1</sup>, H. Tampo<sup>2</sup>, H. Shibata<sup>2</sup>, K. Matsubara<sup>2</sup>, S. Niki<sup>2</sup>, N. Sakai<sup>3</sup>, T. Kato<sup>3</sup>, H. Sugimoto<sup>3</sup> and N. Terada<sup>1,2</sup> e-mail: k3024406@kadai.jp

<u>はじめに</u>バッファ層/光吸収層界面のバンド接続は電池特性の支配要因の一つであり、CZTS ~ CZTSe 系においても 直接法による本質的状態の解明が望まれている。この系に埋め込まれた界面領域の深さ方向プロファイリングに汎用 されるイオンエッチングを適用したところ、バッファ・光吸収層ともに電子構造の変成が認められたことを考慮して、 当グループでは清浄化処理した光吸収層表面にバッファ層を堆積し、その電子構造の層厚依存性を *in-situ* 正・逆光電 子分光測定することで界面バンド接続の評価を試みている。今回、MBE-CdS/CZTSSe 界面電子構造の VI 族混晶比依 存性の評価を行ったので報告する。

<u>実験</u> Mo/ソーダライムガラス基板上に堆積した金属前駆体をセレン化・硫化することにより形成した CZTSSe; S/(S+Se)=0~1.0に、熱処理及び不活性雰囲気(O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub><20 ppb, H<sub>2</sub>O<400 ppb)中の NH<sub>3</sub>溶液浸潤処理を施し、大気 暴露すること無く、堆積一分析統合システムに導入した表面を出発点とした。MBE 法による CdS バッファ堆積、X 線 光電子分光 XPS による組成、内殻準位の評価、紫外光電子分光 UPS、逆光電子分光 IPES による価電子帯、伝導帯評 価のサイクルを超高真空下で繰り返すことで、界面状態を評価した。

<u>結果</u>上記の処理を施した CZTS ~ CZTSSe 試料表面は、価電子帯における Cu 3d 起源の構造が明瞭であるとともに、 IPES スペクトルにおいて(Sn-s、S,Se-p)、(Sn-p、Zn-s、S-p)軌道由来の状態の分離が明瞭であるなど超高真空中で 機械研磨処理したバルク試料と同等の清浄性を有していた。図1に MBE-CdS/CZTS; Cu/Sn = 1.70 試料の UPS、IPES スペクトルの CdS 層厚依存性を示す。CdS 層厚の増大に伴い、Cu 3d 由来価電子帯構造、伝導帯における分離の弱化 等,電子状態の CdS への漸近が見られる。このとき、価電子帯上端 VBM、伝導帯下端 CBM は低エネルギー側に、そ れぞれ、1.2 eV、0.3 eV 下降した。一方、Zn、Sn、Cu 内殻の XPS スペクトルのエネルギー下降量は最大 0 ~ 0.05 eV、 Cd についても下降量は 0 ~ -0.1 eV と界面誘起バンド湾曲は僅かであった。これらから、伝導帯オフセット CBO、価 電子帯オフセット VBO として、それぞれ、-0.2±0.15 eV、1.1±0.15 eV が得られ、この MBE-CdS/CZTS 界面が Type II 型の伝導帯接続となっていることが明らかとなった。先行して決定した MBE-CdS/CZTSSe; S/(S+Se)~0.3 界面の CBO ~+0.25 eV と CZTS 試料と比べて符号が反転していた。一方、CZTS、CZTSSe; S/(S+Se)~0.3 ともに、その上に堆積し た MBE-CdS 層の CBM は 0.5 ~ 0.6 eV に位置しており、今回観測した伝導帯接続の変換は S/(S+Se)比増大による光吸

収層の CBM の上昇に 起因したもので、CBD-CdS/Cu(In<sub>1-</sub>,Ga,)Se2 界 面において Ga 置換率 の増大に伴う CIGS 層 の CBM 上昇により CBO が符号反転する ことと類似している。 講演では CZTSe 上の 界面、バッファ堆積後 処理効果についても触 れる予定である。



