

正・逆光電子分光法による多元化合物・デバイスの評価

Characterization of Multinary Compounds and Devices by Direct and Inverse Photoemission Spectroscopy

鹿児島大: 寺田 教男

Kagoshima Univ.: N. Terada

E-mail: terada@eee.kagoshima-u.ac.jp

多元系化合物は元素置換による構造・電子状態の制御、資源・社会的受容性の改善等が可能という特徴を有する。一方、この特徴は僅かな組成揺らぎによる類縁相への変態、電子状態変動が生起することを意味している。積層型デバイスの特性は数〜数十 nm の機能発現領域の状態に左右されることが多く、Cu(In_{1-x}Ga_x)(S_ySe_{1-y})₂ [CIGSSe]系、CdTe 系太陽電池における近年の変換効率の顕著な向上はデバイス内電子構造のデバイス内プロファイルの精密なチューニングが起源の一つとされている。このため、デバイス特性の向上を図る際、注目する部位の構造・電子状態を高い分解能を持って評価することが必要となる。正・逆光電子分光法は電子占有・非占有状態の表面敏感な直接評価手法であり、積層構造の *in-situ* 形成技術との複合化により、表面・界面の組成、電子状態密度、バンド接続状態などデバイス特性に関与する情報を得ることができる。本講演では CIGSSe、Cu₂ZnSn(S_ySe_{1-y})₄ [CZTSSe]系太陽電池構造を中心に評価結果、そのデバイス特性との関連性を紹介する。

1. CIGS 層表面組成・電子構造：3 段階蒸着法による Cu-(In, Ga)-Se 光吸収層について XPS により評価された組成は、変換効率が 16% を超える電池特性が得られるものについては Cu:III 族比=1:2.5~1:3.0、(Cu+In+Ga):Se=1:1.2~1:1.3 程度の分布し、カルコパイライト相と比べて Cu 欠損、Se 過剰の所謂、Defect Compound が表面(厚さ:数 nm 以上)に形成されることが確認された。また Defect Compound からなる表面のバンド端はカルコパイライト相と比較して価電子帯上端 VBM が約 0.3 eV 低く、伝導帯下端 CBM がほぼ一致し、この表面層が pn 界面にホールバリアーを形成するキャリア再結合抑制に有利な電子構造を持つことが検証された。

2. アニオン混晶比の決定：多結晶層として使用される化合物半導体はバンドエンジニアリングがアニオン混晶でも可能であり、その最適化には機能発現結晶層の混晶比の定量評価が必要である。当該分野で重要とされる系では、混晶化によりフェルミ準位がバンドギャップ内で移動すること、S-Se など内殻エネルギーが重畳する組み合わせが有ること、混晶比の決定に通常用いられるアニオン内殻スペクトル強度比、アニオンが配位するカチオンの化学シフトを用いた手法の適用が困難な場合がある。一方、オージェ過程における内殻側電子の結合エネルギーとオージェ電子の運動エネルギーの和であるオージェパラメーター α' はカチオンの化学環境を反映するとともに、フェルミ準位移動に無関係である。CZTSSe 及び Zn(O_xS_{1-x}) における Zn、CIGSSe 系における In などの α' が混晶のエンドメンバー間で直線的に変化することが当グループを含む複数機関で見出されている。 α' による評価により薄膜型電池として現在最高の変換効率を発現している CIGSSe 層表面、CBD-CdS/CZTSSe 接合を用いた電池で最高効率が得られている CZTSSe 層表面の混晶比 y として、それぞれ、約 0.55、0.30 が得られている。

3. 界面電子接続、電池特性の関連性の評価：界面下側層の電子構造が既知の場合、上層表面の電子構造からバンド接続を推定することができる。表 1 にナノ結晶 Zn(O,S)バッファ/CIGSe ($y=0$)構造におけるバッファの S/Zn 比、CBM_{Zn(O,S)}、この接合を用いた電池の変換効率 η の関係を示す。CBM_{Zn(O,S)}が下層 CIGSe 表面の CBM ~ 0.7 eV と同程度のとき、良好な電池特性が得られていること、CBM_{Zn(O,S)}が過高なとき CIGSe $\rightarrow$ Zn(O,S)電子伝導に対する障壁が形成され、効率が顕しく低下することが分かる。固有の電子状態が露出した半導体基層に上層を逐次堆積し、バンド端、内殻の上層厚さ依存性を正・逆光電子分光法により *in-situ* 評価することにより、相互拡散等でバンドギャップ変化等の存在する非理想的界面に関しても界面誘起バンド湾曲が補正されたバンド接続を決定できる。表 2 に CBD-CdS/CZTSSe 界面における CBM_{CZTSSe}、CBO と S 置換率 y の関係を示す。この界面の伝導帯接続が CZTSe ($y=0$)では大きな“spike”、CZTS ($y=1$)上では“cliff”に変化することが見出された。この変化は、この接合を用いた電池が $y=0$ で屢々“double junction”的 I-V 特性、 $y\sim 0.3$ で最高変換効率、 $y=1$ で顕著な開放電圧ロスを示すことと対応しており、界面バンド接続がった電池特性の支配要因の一つであることが明らかとなった。また、CIGSe ($y=0$)系でも Ga 置換率 x の増大により CBM_{CIGSSe} が上昇し、汎用される CdS/CIGSSe 界面では $x\sim 0.4$ 近傍で CBO の符号反転が生じること、CZTSSe 系同様、CBO ~ 0 の接合を用いた電池で最高変換効率が見出されている。

Table I. Relationship between compositional ratio S/Zn, conduction band minimum CBM of nano-crystalline Zn(O,S) buffer and conversion efficiency of the cells using the Zn(O,S)/CIGSe junctions.

S/Zn: XRF	0.42	0.55	0.58
CBM _{Zn(O,S)} (eV)	0.8	1.0	1.9
η (%)	15.8	13.5	2.3

Table II. Relationship between S/(S+Se) ratio y , conduction band minimum CBM of Cu₂ZnSn(S_ySe_{1-y}) and conduction band offset CBO at the CBD-CdS/CZTSSe interface.

y	0	0.3	1.0
CBM _{CZTSSe} (eV)	0.50	0.60	0.90~0.95
CBO (eV)	0.50	0.20	-0.15