

## 低アーバックエネルギーを示す $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ 薄膜の光学特性： Cu-Se 系化合物半導体との比較

### Optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ thin films with low Urbach energy: Comparison with Cu-Se-based compound semiconductors

岐阜大学 電気電子・情報工学科<sup>1</sup>,

産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター<sup>2</sup>

○藤本 祥平<sup>1</sup>, 反保 衆志<sup>2</sup>, 金 信浩<sup>2</sup>, 金 江玫<sup>2</sup>, 柴田 肇<sup>2</sup>, 仁木 栄<sup>2</sup>, 藤原 裕之<sup>1</sup>  
Gifu University<sup>1</sup>, AIST<sup>2</sup>

°S. Fujimoto<sup>1</sup>, H. Tampo<sup>2</sup>, S. Kim<sup>2</sup>, K. M. Kim<sup>2</sup>, H. Shibata<sup>2</sup>, S. Niki<sup>2</sup>, and H. Fujiwara<sup>1</sup>  
E-mail: fujiwara@gifu-u.ac.jp

【はじめに】太陽電池材料として注目されている  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe) 半導体は、バンドギャップ ( $E_g$ ) が 0.91 eV<sup>1)</sup> と低いと、混晶を用いることにより  $E_g$  制御が行われている。特に、 $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$  (CZGSe) 半導体との混晶では、Ge の導入により  $E_g$  を増加させることができ、Ge 組成 20 at.% 程度で太陽電池の高い変換効率 12.3%<sup>2)</sup> が報告されている。しかし、CZGSe の光吸収係数 ( $\alpha$ ) は、まだ良く知られていない。そこで本研究では、CZGSe の光学特性を明らかにするため、分光エリプソメトリー (SE) による解析を行った。【実験】CZGSe 試料は、(Cu, Zn, Ge, Se) の多元同時蒸着により、基板温度 200 °C 以下においてシリコン基板上に作製し、さらに  $[\text{GeSe}_2+\text{Se}]$  雰囲気下で 500~550 °C においてアニールを行った<sup>2)</sup>。CZGSe 試料 (厚さ 1  $\mu\text{m}$ ) の EPMA 測定から、組成比は Cu:Zn:Ge:Se = 2.00:1.11:0.96:3.93 であることを確認した。ラマン測定は、作製した試料がケステライト構造を持つことを示した。SE 測定には、表面ラフネスによる光散乱を抑制するため、厚さ 20~40 nm の非常に薄い試料を用い、信頼性の高い誤差最小化法<sup>3)</sup>により SE 解析を行った。

【結果】図 1 の白丸は、SE 解析によって得られた CZGSe の  $\alpha$  スペクトルをこれまでに報告されている  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  (CTSe)<sup>1)</sup>, CZTSe<sup>1)</sup>,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS)<sup>4)</sup>,  $\text{CuInSe}_2$  (CISe)<sup>5)</sup>,  $\text{CuGaSe}_2$  (CGSe)<sup>5)</sup> のものと比較している。また実線は、アーバックエネルギー ( $E_U$ ) 解析のフィッティング結果を示している。図から、CZGSe の  $\alpha$  値は、2 eV で  $6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  であり、CISe と同程度の高い  $\alpha$  を持つことがわかる。また臨界点解析<sup>3)</sup>から、CZGSe の  $E_g$  が  $1.39 \pm 0.01 \text{ eV}$  であることを決定し、太陽電池の最適  $E_g$  (~1.4 eV) と同じ値を持つことを確認した。図 2 は、図 1 の  $\alpha$  スペクトルから算出した各材料の  $E_U$  を  $E_g$  に対して示している。CZGSe の  $E_U$  値は 28 meV であり、CISe と同程度の急峻なバンド端を持つことが明らかとなった。また図 2 の黄色の領域に示す Sn を含む CTSe, CZTSe, CZTS では、成膜プロセスの違いはあるが、CZGSe と比べて非常に高い  $E_U$  値が観測された。以上の結果より、CZGSe は太陽電池に最適な  $E_g$  値を持ち、可視光領域において高い  $\alpha$  を示す半導体材料であり、さらに CISe と同程度の低い  $E_U$  値を示すことから、同じケステライト構造の CZTSe と比較しても太陽電池に適した材料であることを明らかにした。1) Hirate et al., J. Appl. Phys. **117**, 015702 (2015), 2) Kim et al., Appl. Phys. Express **9**, 102301 (2016), 3) 分光エリプソメトリー 第 2 版, 藤原裕之, 丸善 (2011), 4) Li et al., Opt. Express **20**, A327 (2012), 5) Minoura et al., J. Appl. Phys. **117**, 195703 (2015).

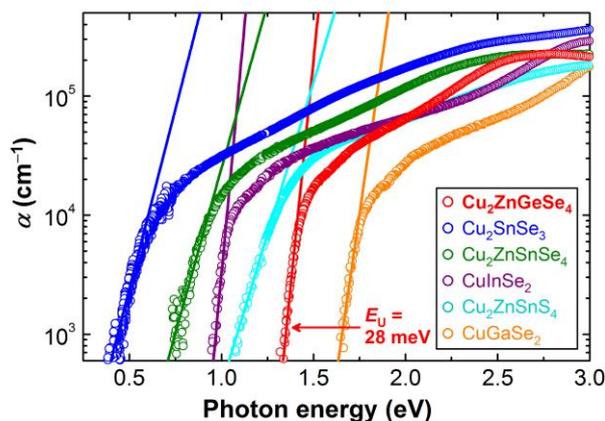


Figure 1.  $\alpha$  spectra of  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ <sup>1)</sup>,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ <sup>1)</sup>,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ <sup>4)</sup>,  $\text{CuInSe}_2$ <sup>5)</sup> and  $\text{CuGaSe}_2$ <sup>5)</sup> (open circle). The solid line indicates the result of the Urbach energy analysis.

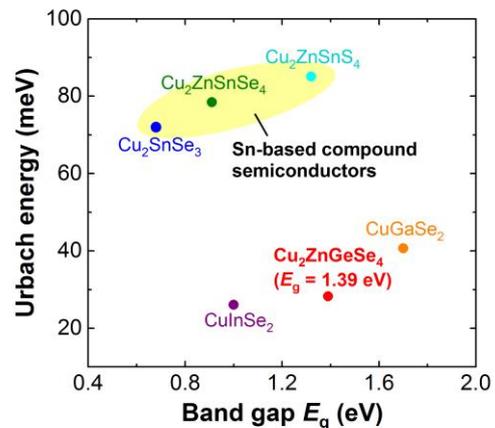


Figure 2. Urbach energy of the Cu-Se compounds, plotted as a function of the band gap.