

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¹,

産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター²

○藤本 祥平¹, 反保 衆志², 金 信浩², 金 江玫², 柴田 肇², 仁木 栄², 藤原 裕之¹
Gifu University¹, AIST²

°S. Fujimoto¹, H. Tampo², S. Kim², K. M. Kim², H. Shibata², S. Niki², and H. Fujiwara¹
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 eV¹⁾ 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%²⁾ が報告されている。しかし、CZGSe の光吸収係数 (α) 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²⁾。CZGSe 試料 (厚さ 1 μm) 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³⁾ 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 α スペクトルをこれまでに報告されている Cu_2SnSe_3 (CTSe)¹⁾, CZTSe¹⁾, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)⁴⁾, CuInSe_2 (CISe)⁵⁾, CuGaSe_2 (CGSe)⁵⁾ 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 α 値は、2 eV で $6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ であり、CISe と同程度の高い α を持つことがわかる。また臨界点解析³⁾ 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 α 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 α 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).

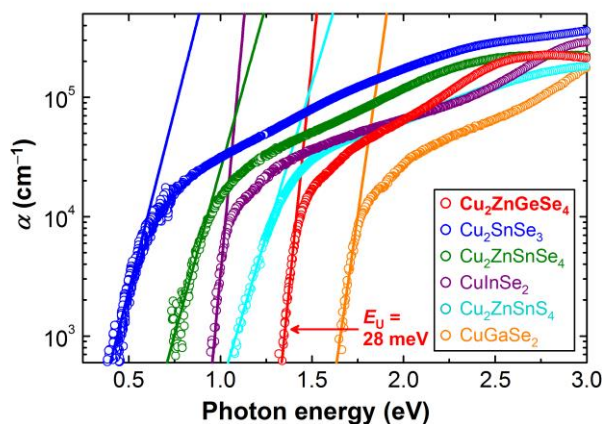


Figure 1. α spectra of $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, Cu_2SnSe_3 ¹⁾, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ¹⁾, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ⁴⁾, CuInSe_2 ⁵⁾ and CuGaSe_2 ⁵⁾ (open circle). The solid line indicates the result of the Urbach energy analysis.

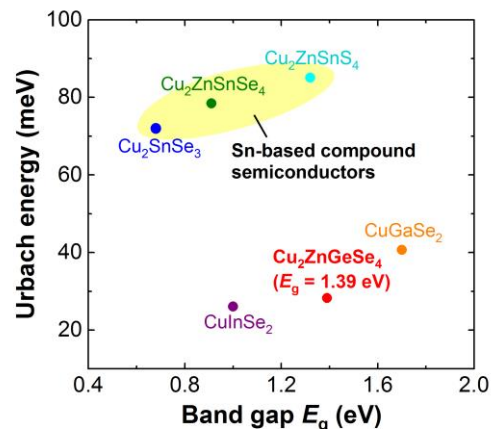


Figure 2. Urbach energy of the Cu-Se compounds, plotted as a function of the band gap.