

## Cu<sub>2</sub>Zn(Sn, Ge)Se<sub>4</sub> 表面および CdS/Cu<sub>2</sub>Zn(Sn, Ge)Se<sub>4</sub> ヘテロ界面の電子状態評価

### Characterization of electronic structure at Cu<sub>2</sub>Zn(Sn,Ge)Se<sub>4</sub> surface and CdS/Cu<sub>2</sub>Zn(Sn,Ge)Se<sub>4</sub> heterointerface

産総研<sup>1</sup>, 鹿児島大<sup>2</sup> °永井 武彦<sup>1</sup>, 岩本 悠矢<sup>2</sup>, 谷川 昂平<sup>2</sup>, 濱田 博也<sup>2</sup>, 太田 信義<sup>2</sup>,  
反保 衆志<sup>1</sup>, Kim Shinho<sup>1</sup>, 柴田 肇<sup>1</sup>, 松原 浩司<sup>1</sup>, 仁木 栄<sup>1</sup>, 寺田 教男<sup>2</sup>  
AIST<sup>1</sup>, Kagoshima Univ.<sup>2</sup>, °Takehiko Nagai<sup>1</sup>, Yuya Iwamoto<sup>2</sup>, Kohei Tanigawa<sup>2</sup>, Hiroya Hamada<sup>2</sup>,  
Nobuyoshi Ota<sup>2</sup>, Hitoshi Tampo<sup>1</sup>, Shinho Kim<sup>1</sup>, Hajime Shibata<sup>1</sup>, Koji Matsubara<sup>1</sup>, Shigeru Niki<sup>1</sup>,  
and Norio Terada<sup>2</sup>  
E-mail: nagai-takehi@aist.go.jp

本発表では、正・逆光電子分光法(UPS・IPES)ならびに X 線光電子分光法 (XPS) を用い、ケステライト結晶構造を持つ Cu<sub>2</sub>Zn(Sn<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>)Se<sub>4</sub> (CZTGSe)の表面電子状態、ならびに、CdS/CZTGSe ヘテロ接合界面の電氣的接合状態について明らかにしたので、これらに関する報告を行う。

試料となる CZTGSe 薄膜は、Mo コートされたソーダライムガラス上に、同時蒸着法により 1.5 マイクロメートル堆積し、その後、窒素雰囲気下においてアニール処理を行ったものを用いた。試料の電子状態測定(UPS, IPES, XPS)ならびに CdS 堆積は、超高真空条件下大気曝露することなく連続的に行った。また、CZTGSe 表面のフェルミ準位のピン止め効果に関する知見を得るため、レーザー照射条件下における XPS 測定を行った。

CZGSe:(x=1)表面から観測された UPS, IPES スペクトルから、フェルミ準位から価電子帯上端 (VBM)および伝導帯下端(CBM)までのエネルギー値は、CZGSe で-0.42, +0.93 eV である事が明らかとなった。この結果を基に表面正孔濃度を見積もると~10<sup>11</sup> cm<sup>-3</sup>となる。しかしこの正孔濃度は、C-V 測定より見積もったホール濃度(~10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>)と比較し極めて低く、表面近傍において正孔が欠乏している事が明らかとなった。正孔が欠乏する原因として表面欠陥が考えられ、この表面欠陥にフェルミ準位がピン止めされている可能性がある。そこで、低照度のレーザーを CZTGSe 表面に照射しながら XPS 測定を行った。その結果、CZTGSe を構成する各構成元素のコアレベルは 0.2 eV 以上浅い準位へシフトした。この結果から我々は、表面欠陥は存在するが、フェルミ準位は、この表面欠陥により強くピン止めされていないと考えている。次に、このような清浄表面を持つ CZTGSe 上に CdS を段階的に堆積しつつ、XPS 測定をすることにより界面バンド湾曲量(iibb)[1]を見積った。この iibb、および UPS、IPES 測定から求めた VBM、CBM を用い、CdS/CZTGSe ヘテロ界面における伝導帯オフセット(CBO)および価電子帯オフセット(VBO)を求めた。その結果、VBO は Ge 組成に対しほぼ一定であるのに対し、CBO は Ge 組成の増加に伴い大きく減少した。特に、x=1 において、伝導帯の接合状態は、スパイク構造[2,3]からフラットないしは若干のクリフ構造へと変化する事が明らかとなった。当日は、CdS/CZGSe 接合界面の CBO と Ge 組成の関係、ならびに太陽電池性能との関係についても議論する。

[1] E. A. Kraut et al., Phys. Rev. Lett., **44** (1980) 1620.

[2] T. Nagai et al., Jap. J. Appl. Phys., **56** (2017) 065701-1.

[3] Y. Udaka et al., Phys. Stat. Sol. **C 14** (2017) 1600178.