CdS/エピタキシャル Cu(In,Ga)Se$_2$ 界面の電子構造評価

Characterization of electronic structure at the interface between CdS buffer and epitaxial Cu(In,Ga)Se$_2$ absorber

鹿児島大 [1], 産総研 [2]: ○(M1)谷川 昂平 [1], 岩本 悠矢 [1], 髙木 佑誠 [1], 西園 由朗 [1], 西永 慈郎 [2], 永井 武彦 [2], 仁木 栄 [2], 寺田 教男 [1, 2]
Kagoshima Univ.[1], AIST[2]: ○K. Tanigawa[1], Y. Iwamoto[1], Y. Takagi[1], Y. Nishizono[1], J. Nishinaga[2], T. Nagai[2], S. Niki[2], and N. Terada[1, 2] e-mail:k7383105@kadai.jp

はじめに　Cu(In,Ga)(S,Se)$_2$ (CIGS)系太陽電池において近年報告されている 20%を超える変換効率はほぼ全てが光吸収層に多結晶 CIGS を用いた電池におけるものであり、単結晶乃至多結晶で有効な三段階類似プロセスにより形成されたエピタキシャル膜を用いた電池の特性が劣ること、CIGS 内のバンドギャップ傾斜が再結合抑制・キャリア輸送に有益であること、粒界がキャリア再結合を抑制する電子構造を持つこと等により多結晶層を用いることが高効率発現に重要とされてきた。一方、西永らはエピタキシャル成長条件を最適化した CIGS (epi.-CIGS)層を用いた電池が 20%を発現することを報告している [1]。欠陥が少ない epi.-CIGS とバッファの界面の評価により CIS 系における粒界の寄与度やフェルミ準位ピン止め等、今後の特性改善に有益な情報が得られると考えられる。今回 epi.-CIGS 表面状態、CdS/epi.-CIGS 界面バンド接続を *in-situ* 正・逆光電子分光法により評価したので報告する。

実験　Zn ドープ GaAs(001)面上に Ga 置換率(GGI)=0.7、0.4 の順で CIGSe を同時蒸着法によりエピタキシャル成長・積層し、表面凹凸が数十 nm 以下且つ[110]方位のドメイン境界以外に巨視的組織が観測されない二層構造表面に Cu 欠損、KF-PDT 処理を導入した構造を出発試料とし、CdS バッファを *in-situ* 蒸着することで界面を形成した。価電子帯上端(VBM)、伝導帯下端(CBM)はそれぞれ紫外線光電子分光法(UPS)、逆光電子分光法(IPES)により評価し、両層間のバンド端エネルギー差と X 線光電子分光測定により内殻準位の結合エネルギーと CdS 膜厚の関係から界面誘起バンド湾曲(iibb)を求め、両者を用いて価電子帯オフセット、伝導帯オフセット(CBO)を決定した。

結果　図 1 に UPS/IPES スペクトルと CdS 層厚の関係の一例を示す。今回測定した複数の epi.- CIGS 表面はバンドギャップ ~1.35 eV と GGI~0.4 の化学両論組成 CIGS より約 0.1 eV 広い値を示し epi.膜でも Cu 欠損により VBM が下降することが分った。また、CIGS 表面、その上に堆積した CdS の CBM はそれぞれ 0.8~0.9 eV、0.4 eV と CBM が K 処理により上昇した多結晶表面、その上に堆積した CdS と同程度であった。高 GGI 多結晶 CIGS で屢々見られた表面の p$^+$化が無いことも epi.-CIGS の特徴であった。

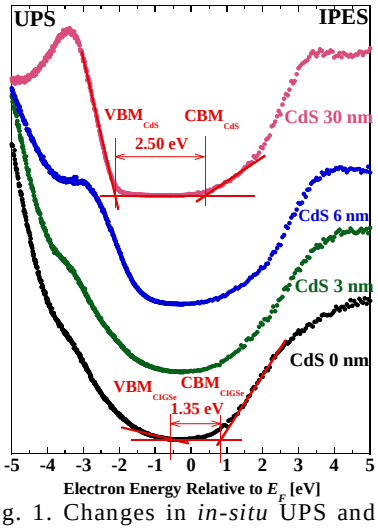

Fig. 1. Changes in *in-situ* UPS and IPES spectra of the CdS/epi.-CIGS structure in conjunction with thickness of CdS buffer.

界面伝導帯接続が、再結合が抑制される CBO>0 となるには iibb が CIGS と CdS の CBM 間の差を上回る必要があるが、先行実験で CdS/K 処理多結晶 CIGS 界面では K 処理による CBM 差の増大に iibb が追随せず、これが満たされないことが見出されていた。これに対し CdS/K 処理 epi.-CIGS 界面では iibb = 0.43 eV > CBM$_{(CIGS)}$−CBM$_{(CdS)}$=0.4 eV と再結合抑制・キャリア分離促進に有利なフラットな伝導帯接続とビルトインポテンシャル増大が共存することが明らかとなった。この電子構造は epi.-CIGS 上の界面の iibb が大きいことに起因しておりエピタキシャル成長による構造欠陥低減が電池特性に有効なことを示唆している。

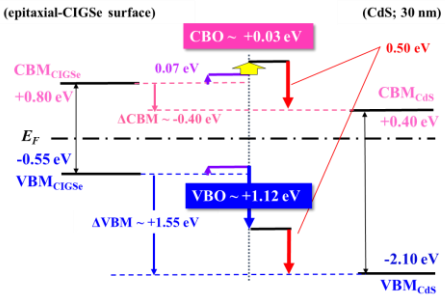

Fig. 2. Schematic diagram of band alignment at the interface between the epi.-CIGS and CdS.

[1] J. Nishinaga, T. Nagai, T. Sugaya, H. Shibata and S. Niki, Appl. Phys. Express 11 (8), 082302 (2018).