

CdS/Cu₂SnS₃ 界面の電子構造

Electronic Structure of CdS/Cu₂SnS₃ Interface

鹿児島大¹, 長岡高専² ○寺田 教男¹, 平山 拓也¹, Chen Guanzhong¹, 井出 優弥¹,
宮之原 勇¹, 大橋 亮太², 荒木 秀明²

Kagoshima Univ.¹, NIT, Nagaoka College², °Norio Terada¹, Takuya Hirayama¹, Chen Guanzhong¹,
Yuya Ide¹, Isamu Miyanohara¹, Ryota Ohashi², Hideaki Araki²
E-mail: terada@eee.kagoshima-u.ac.jp

Cu₂SnS₃ [CTS]はレアメタルを含まない環境調和型材料であること、バンドギャップエネルギーをカチオン置換により制御できることなどの特徴を持ち、太陽電池の作製、特性改善に関する研究が進められている[1-3]。主に研究されている CdS/CTS 接合を用いた電池ではバンドギャップエネルギーと開放電圧の差が大きいことが特性制限の要因の一つとなっており、これに関わる CdS/CTS 接合周辺の電子構造データを蓄積することは改善指針の導出に有効と考えられる。今回、正・逆光電子分光法により CTS 表面、CdS/CTS 界面の組成、電子構造を評価したので報告する。
実験・結果 NaF/Cu-poor 金属プリカーサー/Mo/無アルカリガラスを硫化した構造の表面から表面付着物を低エネルギーAr イオンビームを用いて除去した構造を出発試料とし、CTS 表面の組成、電子構造及びそれらの超高真空[UHV]中熱処理による変化、CdS/CTS 界面バンド接続を XPS-UPS/IPES 及びそれらと CdS のステップ蒸着を組み合わせた *in-situ* 測定により評価した。

UHV 熱処理前の CTS 表面の IPES スペクトルには伝導帯下端[CBM]がフェルミ準位から約+0.6 eV の主成分とスペクトル強度がフェルミ準位に残存する副成分からなり、後者の成分は 200°C-30 分の UHV 熱処理により減少し、フェルミ準位における強度は消失した。表 1 に熱処理前後の表面組成を示す。処理により Cu/Sn 比が顕著に減少しており処理前に低 CBM を持つ Cu-rich な相が存在すること、それが処理のより Cu-poor な相に変化することが示唆される。Cu-Sn-S 系の平衡状態に関する理論的研究において Cu-rich の Cu₅Sn₂S₇ 相が混在する領域が CTS の生成領域より低温に存在し、この領域の上限温度が S 分圧低下に伴って下降し 10⁻² Pa 程度では 250 °C 以下となることが報告されている[4]。今回の結果はこれを支持するとともに硫化反応が Cu-rich 相存在領域を通過する可能性を示唆している。一方、価電子帯上端 [VBM]は CTS 相で決定され、処理前後とも約-0.3 eV であった。表 2 に CTS 表面主成分、CTS 上の厚さ 40 nm の CdS の VBM、CBM 及びそれぞれの差、CdS(40 nm)/CTS 界面の界面誘起バンド湾曲 [iibb]、価電子帯、伝導帯オフセット [VBO, CBO]を示す。CdS 堆積による下降方向の iibb が CTS-CTS 間 CBM 差を上回り、主成分の CBO は正で小さく、界面再結合の抑制に有利とされる”small spike 型の伝導帯接続となることが明らかとなった。一方、副成分では spike 高さが 0.4 eV を超え、電子伝導障壁が形成されと考えられる。講演では接合形成後の熱処理の影響、Cu₂ZnSnS₄ 系との比較についても触れる予定である。

- [1] A. Kanai et al., WCPEC-6, 3TuO.1.4 (2014).
[2] M. Umehara *et al.*, Appl. Phys. Express **9**, (2016) 072301.
[3] J. Chantana *et al.*, Solar Energy Materials & Solar Cells **206**, (2020) 110261.
[4] P.-W. Guan *et al.*, Solar Energy **155**, (2017) 745.

Table 1. Surface composition of CTS layer before and after UHV-annealing at 200 °C for 30 min.

	Treatment	Concentration [at. %]		
		Cu	Sn	S
CTS/Mo/glass Structure	As-received	33	16	48
	UHV-Annealed 200 °C-30 min	25	20	50

Table 2. (upper): Valence band maximum [VBM], conduction band minimum [CBM] of main component of CTS surface and 40 nm thick CdS on it, and differences between the corresponding band edges, (lower): interface induced band bending [iibb] and band offsets of the CdS/CTS(main component) interface.

CdS/CdS(main component) interface:			
		VBM [eV]	CBM [eV]
surface	CTS (main component)	-0.3	+0.6
	CdS (40 nm)	-2.1	+0.45
	$\Delta\text{VBM} = 1.8\text{ eV}$		$\Delta\text{VBM} = -0.15\text{ eV}$
iibb = +0.32 eV (downward)			
interface		VBO [eV]	CBO [eV]
		+1.58	+0.17