

# 九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：2402118I

BL 番号：BL12

(様式第 5 号)

## マルチバンドギャップ半導体を用いた中間バンド型太陽電池のた めのバンド整列の特性評価

### Characterization of band alignment for intermediate band solar cells based on multi-bandgap semiconductor

高橋和敏、Mustofa Muhamad、末次祐太、出田光太郎、田中徹  
K. Takahashi, M. Muhamad, Y. Suetsugu, K. Ideta, T. Tanaka

佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター  
佐賀大学大学院理工学研究科  
Synchrotron Light Application Center, Saga University  
Department of Electrical and Electronic Engineering, Saga University

- ※ 1 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 2 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 3 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

#### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

マルチバンドギャップ半導体  $\text{ZnTeO}$  における中間バンドを介した光吸収は、太陽光の幅広いスペクトルを吸収できることから、高いエネルギー変換効率が期待される。今回、 $\text{n-ZnS(n-ZnO)/ZnTe/ZnTeO/p-ZnTe}$  構造における n 型層としての  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnO}$  について、光励起キャリアの輸送に影響する  $\text{ZnS(ZnO)/ZnTe}$  界面でのバンドオフセットがどの程度あるかを明らかにするための高分解能内殻分解光電子分光測定を行った。その結果、 $\text{ZnS/ZnTe}$  界面では 1.03eV、 $\text{ZnO/ZnTe}$  界面では 2.42eV の価電子帯オフセットがあることを同定できた。

High energy conversion efficiency is expected from optical absorption through intermediate bands in the multi-bandgap semiconductor  $\text{ZnTeO}$ , since it can absorb a broad spectrum of sunlight. In this study, we performed high-resolution core-resolved photoemission spectroscopy on  $\text{ZnS}$  and  $\text{ZnO}$  as an n-type layer in the  $\text{n-ZnS(n-ZnO)/ZnTe/ZnTeO/p-ZnTe}$  structure to determine the extent of band offset at the  $\text{ZnS(ZnO)/ZnTe}$  interface that affects the transport of photoexcited carriers. A valence band offset of 1.03 eV at the  $\text{ZnS/ZnTe}$  interface and 2.42 eV at the  $\text{ZnO/ZnTe}$  interface were evaluated.

#### 2. 背景と目的

我々の研究グループでは、従来の半導体のバンドギャップ中に新たなバンドを有するマルチバンドギャップ半導体  $\text{ZnTeO}$  を用いた中間バンド型太陽電池の研究開発を行っている。この中間バンドを介した光吸収は太陽光の幅広いスペクトルを吸収できることから、高いエネルギー変換効率が期待される。なかでも  $\text{ZnTeO}$  は、太陽光スペクトルのピークに対応した吸収波長を持つ  $\text{ZnTe}$  を母材に、安全かつ低コスト中間バンドを形成できる特徴を持つ。現在、太陽電池構造として n 型層として  $\text{ZnS}$  を用い、 $\text{n-ZnS/ZnTe/ZnTeO/p-ZnTe}$  構造を形成しているが、光励起キャリアの輸送に影響する  $\text{ZnS/ZnTe}$

界面でのバンドオフセットがどの程度あるか、明らかではない。アンダーソンモデルにおいては両者の電子親和力から Type-II のバンドオフセットが期待されるが[1]、先行実験での XPS 測定からは Type-I であり、0.3eV の spike-like な伝導帯オフセットを示唆する結果が得られた。観測されたバンド整列は界面でのキャリア失活が抑制されている可能性を示すものであり、より詳細な測定から、適切なデバイス構造を模索することは太陽電池の効率向上の観点から重要である。そこで本研究では、シンクロトロン光を用いた光電子分光により ZnS 層の厚さが異なる ZnS/ZnTe 界面と ZnO/ZnTe 界面についてバンドオフセットを明らかにすることを目的として研究を行う。

### 3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

ZnS/ZnTe界面、ZnO/ZnTe界面、およびZnO表面での内殻準位のエネルギーを測定するために、下記の構造の試料をMBE法により作製し、小型真空デシケータに封入してSAGA-LSに搬送した。

界面領域に対する十分な検出深さを持ち、かつ良好なエネルギー分解能を持つ700eVの励起エネルギーで光電子分光測定を行った。各内殻スペクトルに対する形状解析を行い、約0.01eVの分解能でピーク位置を導出し、価電子帯オフセットを決定した。

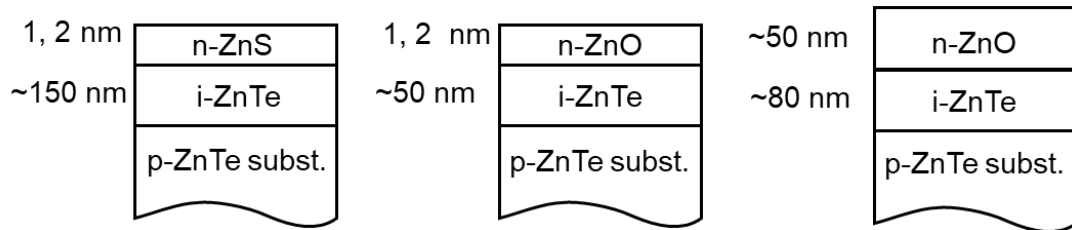


図1. 作製した試料の構造模式図

### 4. 実験結果と考察

図2に、ZnS(1nm)/ZnTe 界面での S2p および Te4d 内殻スペクトルを示す。各内殻スペクトルは、Voigt 関数と線形のバックグラウンドを仮定して形状解析を行い、約 0.01eV の分解能でピーク位置を導出した。ZnS 層の厚さに依存した差異がないことを確認するために、ZnS(2nm)/ZnTe 界面でも同様の測定を行い、両者での平均値から界面における S2p と Te4d 準位のエネルギー差は  $121.59 \pm 0.02 \text{ eV}$  と同定した。また、i-ZnTe バッファ層での Te4d と VBM 間のエネルギー差は 39.70eV, n-ZnS バルク層での S2p と VBM 間のエネルギー差は 160.25eV であった。Kraut らの方法[2]を用いて、価電子帯オフセットは  $1.03 \pm 0.01 \text{ eV}$  と同定された。また、ZnO/ZnTe 界面での価電子帯オフセットは  $2.42 \pm 0.05 \text{ eV}$  と同定された。

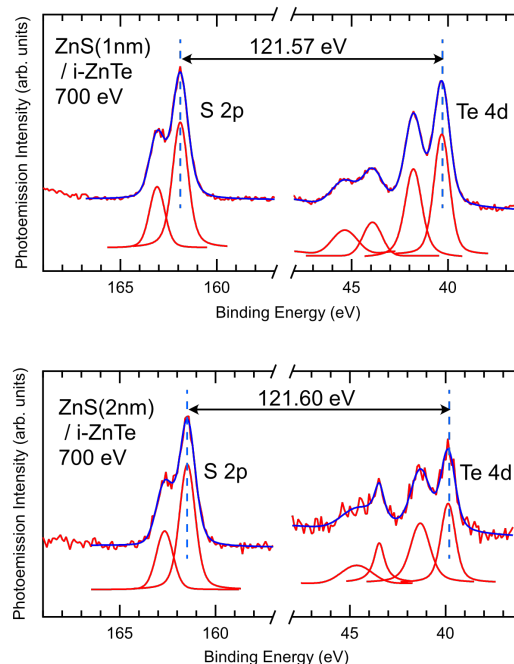


図2. ZnS/ZnTe 界面での S2p および Te4d 内殻スペクトル

## 5. 今後の課題

界面での Te4d スペクトルでは、Te-O の結合に由来する成分も観測された。Te-O 成分は界面領域に限定して存在したことから、ZnS 層が薄いことのために大気中の酸素が膜中を拡散し、ZnTe バッファ層の Te を部分的に酸化させていることが推察される。Te-O 成分の存在によっても評価された価電子帯オフセットの値を大きく変えることはないと考えているが、今後は、より高い真空度で試料を搬送する方法も検討したい。

## 6. 参考文献

- [1] A. Franciosi et al., Surf. Sci. Rep. 25, 1 (1996).  
[2] E. A. Kraut et al., Phys. Rev. Lett. 44, 1620 (1980).

## 7. 論文発表・特許（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）

Measurements of the band alignment at coherent  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterojunctions

Takayoshi Oshima, Yuji Kato, Eiichi Kobayashi, Kazutoshi Takahashi

Jpn. J. Appl. Phys. 57, 080308 (2018). 【BL12 課題 1712123F】

Electronic States of NO<sub>2</sub>-exposed H-terminated Diamond/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Heterointerface Studied by Synchrotron Radiation Photoemission and X-ray Absorption Spectroscopy

Kazutoshi Takahashi, Masaki Imamura, Kazuyuki Hiramatsu, Makoto Kasu

Appl. Phys. Lett. 104, 072101 (2014). 【BL13 課題】

Band alignment of ZnTe/GaAs heterointerface investigated by synchrotron radiation photoemission spectroscopy

Qixin Guo, Kazutoshi Takahashi, Katsuhiko Saito, Hajime Akiyama, Tooru Tanaka, and Mitsuhiro Nishio

Appl. Phys. Lett. 102, 092107 (2013). 【BL13 課題】

## 8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を 2～3）

中間バンド半導体、太陽電池、内殻分解光電子分光

**9. 研究成果公開について**（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後 2 年以内です。例えば 2018 年度実施課題であれば、2020 年度末（2021 年 3 月 31 日）となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

|                |        |   |    |
|----------------|--------|---|----|
| ① 論文（査読付）発表の報告 | （報告時期： | 年 | 月） |
| ② 研究成果公報の原稿提出  | （提出時期： | 年 | 月） |