

## 水素製造のための光カソード材料 $(\text{ZnSe})_{0.85}(\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2)_{0.15}$ の欠陥構造の解明と制御

工学系研究科化学システム工学専攻 博士課程三年 久保綾子

工学系研究科化学システム工学専攻 博士課程二年 兼古寛之

### Abstract

本研究では、可視光による水分解のための新規光カソード材料である p 型半導体、 $(\text{ZnSe})_{0.85}(\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2)_{0.15}$  薄膜の欠陥構造の解明を目的に第一原理計算を行った。その結果、本材料の p 型特性の起源となる欠陥構造を明らかにしたとともに、その p 型特性が Cu 過剰条件下で向上することを示した。さらに、熱力学的考察によって、ZnSe/CIGS の結晶成長と、合成条件である温度や分圧との関係を明らかにした。これらの結果は、いずれも実験的傾向を支持するものであり、今後の ZnSe/CIGS 研究における物性制御に対する指針を与えるものとなった。

### 著者紹介

久保 綾子：山下・牛山研究室に所属。専門分野は第一原理計算で、博士課程では酸窒化物や固溶体からなる光触媒材料の計算を行っている。本研究では、固溶体からなる光カソード材料  $(\text{ZnSe})_{0.85}(\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2)_{0.15}$  の欠陥構造モデルの計算を行った。

兼古 寛之：堂免・嶺岸研究室に所属。専門分野は半導体電極で、博士課程では高効率かつ高耐久な光電極システムの構築に取り組んでいる。本研究では、固溶体薄膜の調製条件の検討を行った。

### 1. 研究背景

近年、光電極系を用いた水分解による水素製造が注目されている[1]。この方法は、太陽光エネルギーを、比較的簡素な系を用いて、貯蔵・輸送可能な水素に変換できる点において特徴的である。光電極材料のうち、水素生成用に用いられる光カソード材料として、著者の兼古は以前の研究で  $(\text{ZnSe})_{0.85}(\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2)_{0.15}$  (以下、ZnSe/CIGS と略記) 薄膜を開発した[2][3]。ZnSe/CIGS 薄膜は、ソーダライムガラス基板に対する共蒸着によって合成される、p 型

特性を示す半導体薄膜である。ZnSe/CIGS は、従来の光カソード材料であるカルコパイライト型構造を有する CIGS に対して、結晶の基本構造が共通した閃亜鉛鉱型構造を有する ZnSe を固溶させた化合物となっている。ZnSe の固溶比率を 0.85 とすることで、水分解に適したバンド端位置を有するようになり、 $0.9 V_{\text{RHE}}$  という比較的高いオンセット電位を示すことが明らかになった。

光カソード材料は p 型半導体でできており、その p 型特性は格子欠陥に由来する。しかし、ZnSe/CIGS における格子欠陥の挙

動はわかっておらず、その物性の起源は明らかとなっていない。たとえば、従来の光カソード材料である CIGS の p 型特性は、結晶中における Cu 空孔  $V_{Cu}$  アクセプターに由来することが知られる[4]。ところが、ZnSe/CIGS における Cu の含有率は約 15% にすぎず、また、Zn による置換型欠陥  $Zn_{Cu}$  が形成され得ることから、 $V_{Cu}$  が p 型特性の支配的要因ではない可能性が高い。また、CIGS は Cu 欠乏環境下では p 型応答は増大するのに対して、ZnSe/CIGS は同環境下で n 型応答を示すことがわかっている[5]。これらのような違いは、固溶体と非固溶体 (CIGS) で支配的な格子欠陥の種類が異なることに由来すると考えられるものの、その要因の実験的な同定には未だ至っていない。

そこで、本研究では、第一原理計算をもちいることで、ZnSe/CIGS における格子欠陥の特性を明らかにすることを目指す。具体的には、各欠陥の生成エネルギーを比較することで、本材料の半導体特性を支配する格子欠陥を特定する。さらに、それらの生成エネルギーから得られる各欠陥の濃度やキャリア濃度が、温度や分圧などといった外的条件に対してどのように依存するかを予測することによって、欠陥構造の制御指針を与え、その挙動の変化を実験結果と比較する。

## 2. 研究方法

### 2.1. 第一原理計算

ZnSe/CIGS 固溶体の欠陥構造モデルを作成し、第一原理計算を用いて、それらの欠陥の生成エネルギーを比較した。さらに、温度や分圧に対する、それらの生成エネルギー

の変化を調べ、後述する実験結果と照らし合わせた。

まず、ZnSe/CIGS のバルクの構造モデルとして、図 1 に示す構造を作成した。これは、ZnSe の単位格子 (立方晶、 $a = 3.9739 \text{ \AA}$ 、8 原子[6]) を  $2 \times 2 \times 6$  倍にしたスーパーセル (192 原子) に対して、その四分の一を CIGS に置き換えたものである。このとき、Zn と Cu の原子数の比は 6:1 となっており、実験値 (15%) を反映している。構造モデル中での Cu・In・Ga の配置は、CIGS の第一原理計算に関する先行研究[7]にもとづいてオクテット則をみだす複数のものを検討し、それらのなかで最も安定なものを採用した。なお、オクテット則をみださない構造は、これをみだす構造と比較して、単位式量あたり 100 meV ほど不安定になることが計算によって確認された。

つづいて、このようにして作成した ZnSe/CIGS の構造モデルを用いて、各種の欠陥構造モデルを作成した。欠陥構造としては、空孔は  $V_{Zn}$ 、 $V_{Cu}$ 、 $V_{In}$ 、 $V_{Ga}$  の四種類、

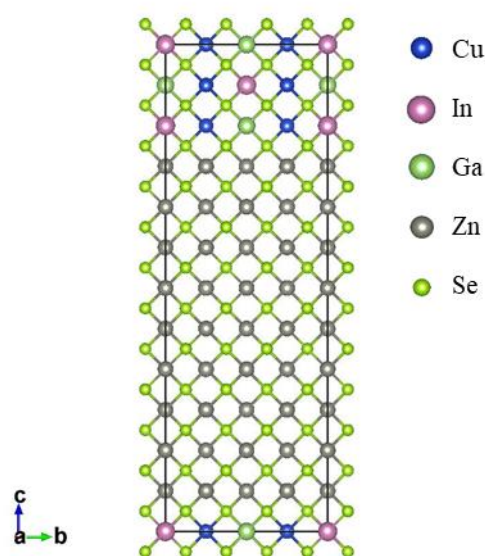


図 1. ZnSe/CIGS の構造モデル

アンチサイトは  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ ,  $\text{In}_{\text{Zn}}$ ,  $\text{Ga}_{\text{Zn}}$ ,  $\text{Zn}_{\text{Cu}}$ ,  $\text{In}_{\text{Cu}}$ ,  $\text{Ga}_{\text{Cu}}$ ,  $\text{Zn}_{\text{In}}$ ,  $\text{Cu}_{\text{In}}$ ,  $\text{Zn}_{\text{Ga}}$ ,  $\text{Cu}_{\text{Ga}}$  の十種類、格子間原子は  $\text{Se}_{\text{int}}$  の一種類を検討した。このとき、各構造モデルにおける欠陥濃度は、カチオンまたはアニオンのみを考えると、約 1% となっている。

以上のように作成した構造モデルをもちいて、次式であらわす欠陥生成エネルギーを計算した。

$$(1) E_f(D^q) = E(D^q) - E_p$$

$$- \sum n_i \mu_i + q(\varepsilon_{\text{VBM}} + \varepsilon_F)$$

$E(D^q)$  は電荷  $q$  をもつ欠陥構造モデルの全エネルギー、 $E_p$  はバルクの全エネルギー、 $n_i$  は元素  $i$  の変化数、 $\mu_i$  は元素  $i$  の化学ポテンシャル、 $\varepsilon_F$  は VBM を基準としたフェルミエネルギーである。欠陥の電荷としては、ドナーでは電子が除去された状態（電子を放出した状態をあらわす）、アクセプターでは電子が付与された状態（電子を受け取った状態をあらわす）を、それぞれ考慮した。 $\mu_i$  は各元素の単体を基準とした値であり、次章で説明するように相図をもちいて決定する。最後の項の  $\varepsilon_F$  は変数として扱う。

化学ポテンシャルは、図 2 に示す相図を用いて定めた。この相図は、ZnSe/CIGS を合する際に副生成物として生じる可能性のある化合物の生成エネルギーから求めたものである。図のうち斜線で示した範囲が、 $\mu_{\text{Zn}}$ 、 $\mu_{\text{Cu}}$ 、 $\mu_{\text{Ga}}$ 、 $\mu_{\text{In}}$ 、 $\mu_{\text{Se}}$  の取りうる範囲である。点 A は Cu-rich な条件、点 B (点 B') は In-rich (Ga-rich) な条件、点 C は Se-rich な条件をあらわす。

一方、実験的には、化学ポテンシャルは以下の式によって求めることができる。

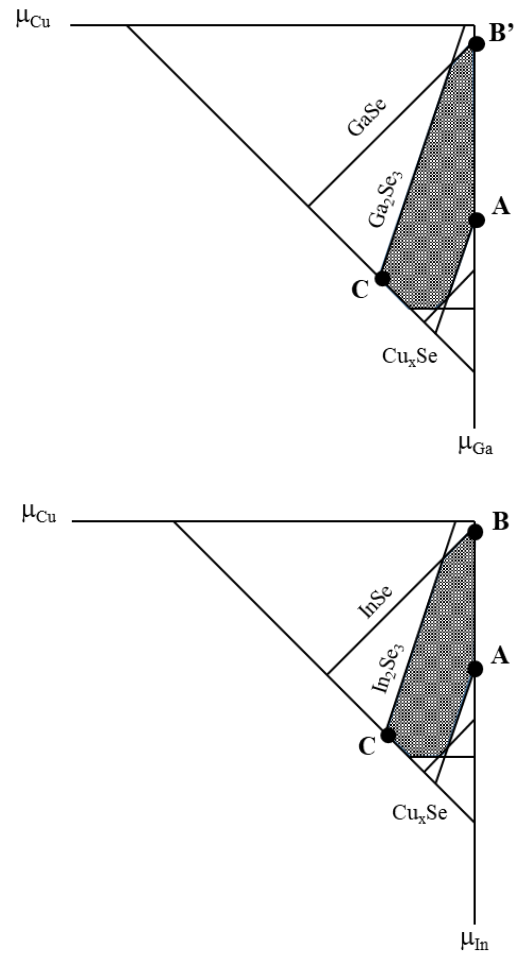


図 2. 化学ポテンシャルのとりうる範囲

表 1. 実験条件から求めた各元素の分圧と化学ポテンシャル (450 °C)

i	Cu	In	Ga	Zn	Se
$p_i (\times 10^{-4} \text{ Pa})$	1	1.3	0.4	4	7
$\mu_i (\text{eV})$	1.1	0.1	0.3	-0.9	0.0

$$(2) \mu_i(T) = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^0}$$

$$(3) \mu_i^0(T) = \Delta_f G_i^0 - TS^0$$

$\Delta_f G_i^0$  は元素  $i$  の標準モルギブズエネルギー (文献値[8])、 $p^0$  は標準状態における圧力 (= 1 atm)、 $p_i$  は元素  $i$  の分圧、 $T$  は温度である。

これらの式を用いて、本材料の合成条件下での蒸着ビーム気体中の各元素の化学ポテンシャルを推定した。各元素の分圧は、共蒸着の堆積速度から求めた。実験条件より求めた各元素の分圧と、そのときの化学ポテンシャルの値を表 1 に示す。このとき、 $\mu_{\text{Cu}}$  が +1.1 eV と大きな値を、 $\mu_{\text{Zn}}$  が -0.9 eV と小さな値をもつことから、本材料中の化学ポテンシャルは図 2 の点 A の近傍に相当すると考えられる。そこで、以下では、点 A の条件 ( $(\mu_{\text{Cu}}, \mu_{\text{In}}, \mu_{\text{Ga}}, \mu_{\text{Zn}}, \mu_{\text{Se}}) = (0.0, -1.1, -1.4, -1.0, -0.6)$ ) をもちいて、欠陥生成エネルギーを評価する。

第一原理計算は密度汎関数法 (Density Functional Theory: DFT) を用いて行った。汎関数には LDA (Localized Density Approximation) 汎関数を、擬ポテンシャルには PAW (Projector-augmented wave potentials) 法を用いた。Cu・In・Ga では、いずれも最外殻の sp 電子とその下の準位にある d 電子を、Se では 4s・4p 電子を、それ

ぞれ価電子として扱った。計算における  $k$  点サンプリングは  $2 \times 2 \times 1$  とし、カットオフエネルギーは 400 eV とした。さらに、欠陥近傍における局在 d 電子を精度よく記述するために、 $\text{Zn} \cdot \text{Cu} \cdot \text{In} \cdot \text{Ga}$  に対して、それぞれ  $U = 7.0$  eV、6.0 eV、7.0 eV、9.0 eV のオンサイトクーロンポテンシャルを導入した。これらの値は、すべて価電子帯中の d バンドのピークの位置が、実験による先行研究[9][10]での測定結果に合致するように定めた。

## 2.2. ZnSe/CIGS 薄膜の調製

ソーダライムガラスに金属 Mo を RF マグネトロンスパッタ法で 500 nm コートしたものを基板として用いた。この基板上に、Cu (0.032~0.045  $\text{nm s}^{-1}$ )、In (0.048  $\text{nm s}^{-1}$ )、Ga (0.014  $\text{nm s}^{-1}$ )、Zn (0.3~0.4  $\text{nm s}^{-1}$ )、Se (1  $\text{nm s}^{-1}$ ) の供給速度で各金属元素を高真空中で抵抗加熱蒸着し、表面で反応させて ZnSe/CIGS 薄膜を得た[2]。ここで、Zn 及び Se は蒸気圧が高く再蒸発が著しいことと、

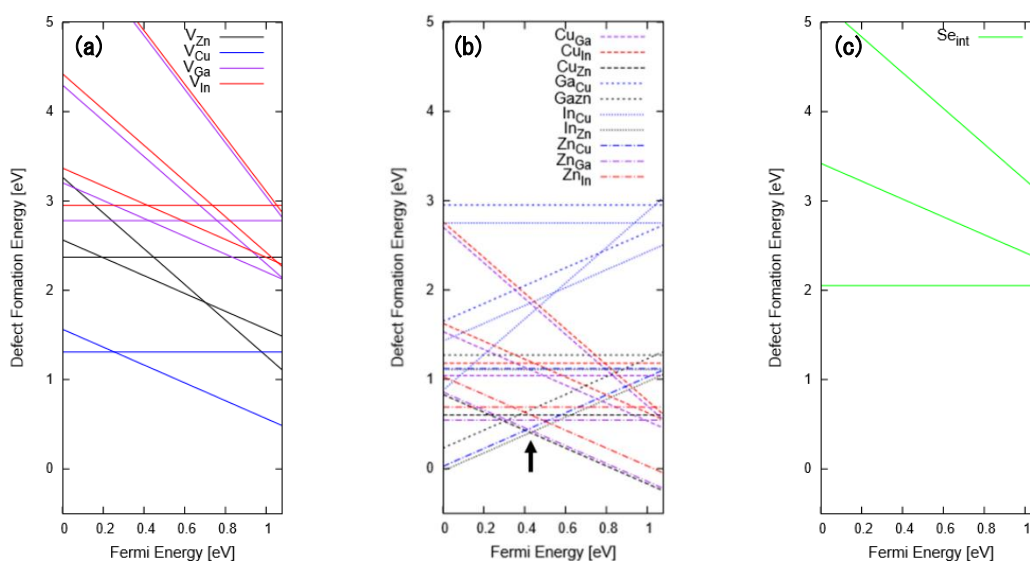


図 3. 各欠陥の生成エネルギー。(a) 空孔 (b) アンチサイト (c) 格子間原子。  
ただし、化学ポテンシャルは、図 2 の点 A に相当するものを用いた。

In+Gaに対してCuを量論比より過剰に導入することでp型特性を得られることが実験的に明らかになっている[5]ことから、これらの元素は過剰量を供給されていることを付記する。取り出した後にKCN水溶液を用いてエッチングし、過剰な $\text{Cu}_x\text{Se}$ を取り除いた。

薄膜のキャラクタリゼーションは、エネルギー分散型X線分析装置を装備した電子顕微鏡(日立: S-4700)を用いて行った。

### 3. 結果と考察

はじめに、各欠陥種の欠陥生成エネルギーを図3に示す。特に欠陥生成エネルギーが小さいのは、 $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ 、 $\text{In}_{\text{Zn}}$ 、 $\text{Ga}_{\text{Zn}}$ 、 $\text{Zn}_{\text{Cu}}$ 、 $\text{Zn}_{\text{In}}$ 、 $\text{Zn}_{\text{Ga}}$ の六種類である(図3b)。これらの欠陥種はいずれも、非固溶体のZnSeやCIGSには存在せず、両者の固溶体のみにもみられるものである。また、これらの欠陥の生成エネルギーは、CIGS非固溶体の主要な欠陥であるといわれる $\text{V}_{\text{Cu}}$ (図3a)の生成エネルギーのよりもさらに小さいことから、これらは本材料中で容易に生成される支配的な欠陥種であると考えられる。

これらの欠陥種のうち、 $\text{In}_{\text{Zn}}$ 、 $\text{Ga}_{\text{Zn}}$ 、 $\text{Zn}_{\text{Cu}}$

表2. 各化学ポテンシャルの温度依存性

	$\mu_{\text{Cu}}$	$\mu_{\text{In}}$	$\mu_{\text{Ga}}$	$\mu_{\text{Zn}}$	$\mu_{\text{Se}}$
350°C	1.4	0.5	0.7	-0.6	0.3
450°C	1.1	0.1	0.3	-0.9	0.0
550°C	0.7	-0.2	0.0	-1.3	-0.4
650°C	0.4	-0.6	-0.4	-1.6	-0.7

はドナー、 $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ 、 $\text{Zn}_{\text{In}}$ 、 $\text{Zn}_{\text{Ga}}$ はアクセプターであり、両者の生成エネルギーを示す直線はVBMから約0.4 eVのエネルギー位置で交わっている(図3b 矢印部分)。このことは、 $\epsilon_{\text{F}} < 0.4 \text{ eV}$ ではドナーの生成が優位となり、 $\epsilon_{\text{F}} > 0.4 \text{ eV}$ ではアクセプターの生成が優位となることで、 $\epsilon_{\text{F}}$ が交点の近傍から動かないことを示す。本材料では、この交点の位置がCBMよりもVBMに近いことから、本材料はp型特性をもつと考えられる。この結果は、本材料の八割以上を占めるZnSeが非固溶体ではn型特性をもつにも関わらず、ZnSe/CIGS固溶体がp型特性をもつという実験事実を支持するものである。

つぎに、欠陥生成エネルギーの温度依存性について考える。式(1)のなかで温度依存性をもつのは $\mu$ のみであることから、ここでは化学ポテンシャルの温度依存性を調べた。

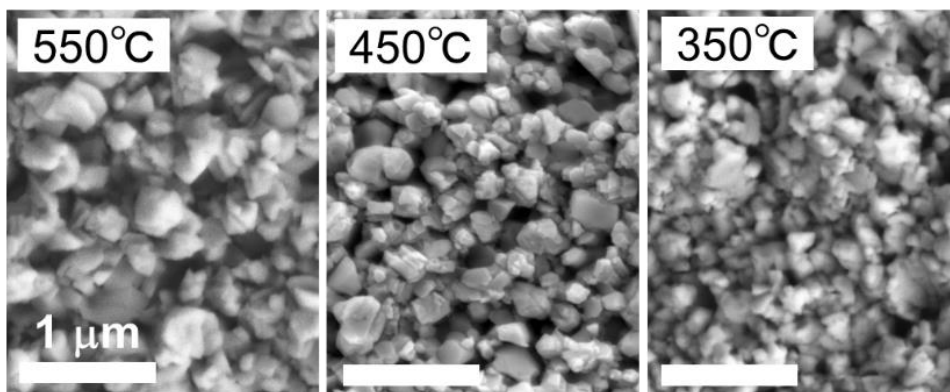


図4. ZnSe/CIGSの製膜温度による表面SEM像の違い

各温度 (350~650 °C) での蒸着ビーム気体の化学ポテンシャルの計算結果を表 2 に示す。どの化学種でも、温度が 100 °C 上がるごとに、化学ポテンシャルが 0.3 ~0.4 eV 程度低下している。

温度が一定以上になると、蒸着ビーム気体の化学ポテンシャルが固体を形成できない程度にまで下がる場合がある。たとえば、550 °C 以上では  $\mu_{\text{Zn}}$  と  $\mu_{\text{Se}}$  の和が ZnSe (非固溶体) の生成エンタルピーである -1.62 eV よりも小さくなっており、ZnSe の固体が熱力学的に生成できないことを示唆している。

実験的にも、温度上昇にともなって ZnSe の結晶性が低下することを示すデータが得られている。SEM 画像 (図 4) からは、550 °C 以上での ZnSe/CIGS の結晶粒子の角が取れていることがわかる。また、ZnSe/CIGS の光電流値は、550 °C 以上では温度上昇にともなって低下することが確認されている。

それに対して、各元素の化学ポテンシャルと CIGS の生成エンタルピー (-4.47 eV)

を比較すると、550 °C 以上の高温条件下でも CIGS 結晶を生成できることがわかる。さらに、温度上昇にともなって  $\mu_{\text{Cu}}$  が増加することで、式(1)より、CIGS 中の支配的欠陥である  $V_{\text{Cu}}$  の生成エネルギーは低下する。したがって、CIGS 非固溶体の p 型特性も、温度上昇によって向上することが示唆される。このことは、ZnSe/CIGS の光電流値が 450 °C で最大となるのに対し、CIGS 非固溶体では 500 °C 以上の高温で、より高い光電流値と光起電力を示すという実験的傾向に合致している。

つづいて、欠陥の特性の分圧依存性について考える。式(2)より、分圧の変化は化学ポテンシャルの変化に対応していることから、ここでは特定の化学種の化学ポテンシャルの変化による影響を検討する。また、アンチサイトを形成するカチオンのうち、大部分を占めるカチオンである Cu と Zn の増減による影響のみを考慮する。さらに、それぞれの状態におけるキャリア濃度も同時に

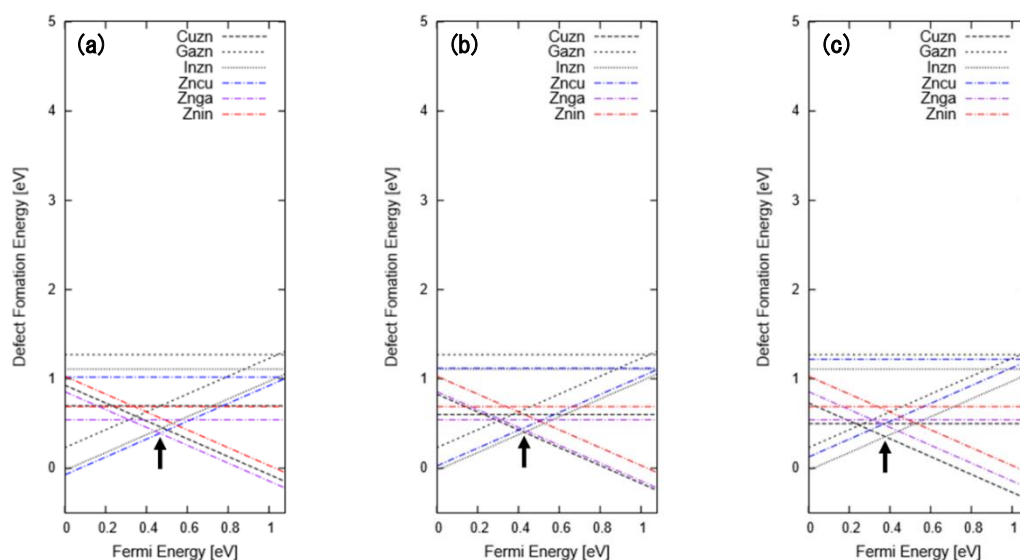


図 5.  $\mu_{\text{Cu}}$  を増減させた際の欠陥生成エネルギーの比較。

(a)  $\mu_{\text{Cu}} = -0.1$  (b)  $\mu_{\text{Cu}} = 0.0$  (図 3 と同条件) (c)  $\mu_{\text{Cu}} = +0.1$ 。

考察する。

まず、 $\mu_{\text{Cu}}$ を増減させた際の欠陥生成エネルギーの変化を図5に示す。簡単のため、ここでは前述の主要な六種類 ( $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ ,  $\text{In}_{\text{Zn}}$ ,  $\text{Ga}_{\text{Zn}}$ ,  $\text{Zn}_{\text{Cu}}$ ,  $\text{Zn}_{\text{In}}$ ,  $\text{Zn}_{\text{Ga}}$ ) の欠陥のみを記載した。 $\mu_{\text{Cu}}$ の値を増加させるほど ( $=p_{\text{Cu}}$ を増加させるほど)、ドナーとアクセプターそれぞれの生成エネルギーを示す直線の交点がVBMに近づいている。これは、 $\mu_{\text{Cu}}$ の増加によって、主要なアクセプターのひとつである  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  ができやすくなると同時に、主要なドナーのひとつである  $\text{Zn}_{\text{Cu}}$  ができにくくなるためだと思われる。一方、他の主要アクセプターである  $\text{Zn}_{\text{Ga}}$ ・ $\text{Zn}_{\text{In}}$  と、主要ドナーである  $\text{In}_{\text{Zn}}$ ・ $\text{Ga}_{\text{Zn}}$  の生成エネルギーは変化しない。この結果から、 $p_{\text{Cu}}$ を増加させるほど、本材料のp型特性が向上することが示唆される。

そこで、 $\mu_{\text{Cu}}$ を増減させた際の、材料中のフェルミエネルギー $\varepsilon_{\text{F}}$ とキャリア濃度 $C_{\text{p}}$ の変化を調べた。フェルミエネルギー $\varepsilon_{\text{F}}$ とキ

表3. 各 $\mu_{\text{Cu}}$ におけるフェルミエネルギー $\varepsilon_{\text{F}}$ とキャリア濃度 $C_{\text{p}}$

$\mu_{\text{Cu}}$	-0.1	0.0	+0.1
$\varepsilon_{\text{F}}$ (eV)	0.46	0.42	0.38
$C_{\text{p}}$ (cm <sup>-3</sup> )	$1.49 \times 10^{15}$	$2.75 \times 10^{16}$	$5.61 \times 10^{16}$

ャリア濃度 $C_{\text{p}}$ は、次の式を用いて求めた。

$$(4) \sum_{X,q} [D^q] - n + p = 0 \text{ (電気的中性条件)}$$

$$(5) C_{\text{p}} = -n + p$$

ただし、 $[D^q]$ 、 $n$ 、 $p$ はそれぞれ、欠陥 $D^q$ の濃度、電子の濃度、正孔の濃度を表しており、それぞれ以下の式で与えられる。

$$(6) [D^q] = N_0 \exp\left(-\frac{E_f(D^q)}{k_B T}\right)$$

$$(7) n = \left(-\frac{m_e^* k_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{CBM}} - \varepsilon_{\text{F}}}{k_B T}\right)$$

$$(8) p = \left(-\frac{m_h^* k_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{F}}}{k_B T}\right)$$

以上の式を用いて $\varepsilon_{\text{F}}$ と $C_{\text{p}}$ を求めた結果を表

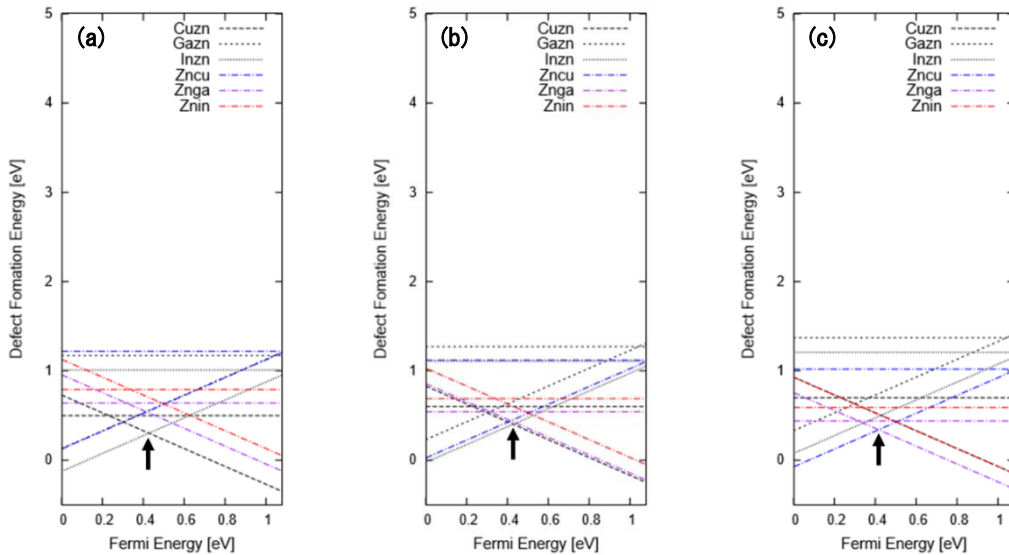


図6.  $\mu_{\text{Zn}}$ を増減させた際の欠陥生成エネルギーの比較。

(a)  $\mu_{\text{Zn}} = -1.1$  (b)  $\mu_{\text{Zn}} = -1.0$  (図3と同条件) (c)  $\mu_{\text{Zn}} = -0.9$ 。

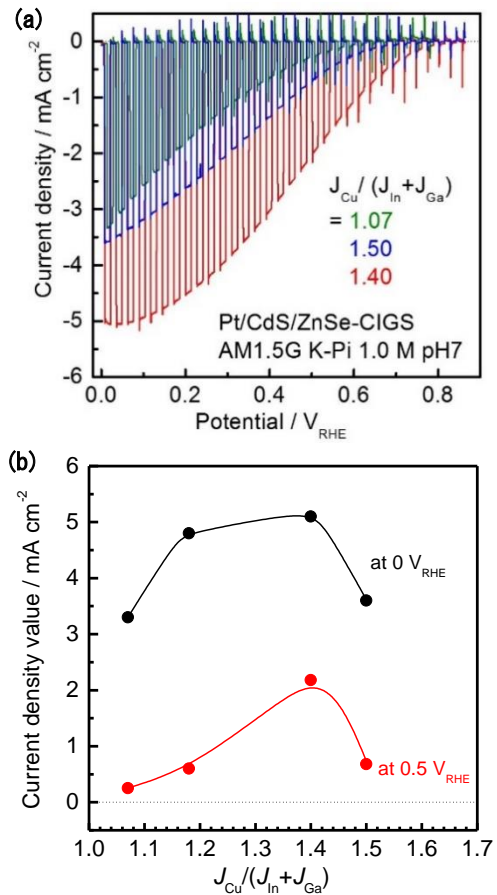
**表 4.** 各 $\mu_{Cu}$  におけるフェルミエネルギー $-\varepsilon_F$  とキャリア濃度  $C_p$

$\mu_{Zn}$	-1.1	-1.0	-0.9
$\varepsilon_F$ (eV)	0.43	0.42	0.40
$C_p$ (cm <sup>-3</sup> )	$2.34 \times 10^{16}$	$2.75 \times 10^{16}$	$4.15 \times 10^{16}$

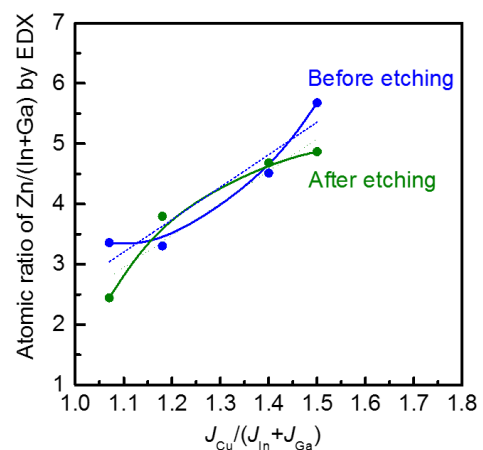
3 に示す。 $\mu_{Cu}$  の増加にともなって $\varepsilon_F$  が低下し、 $C_p$  が増加していることがわかる。このことから、 $p_{Cu}$  を増やすことで、本材料の p 型特性が向上することが強く示唆される。

つづいて、 $\mu_{Zn}$  を増減させた際の欠陥生成エネルギーの変化を図 6 に示す。このとき、 $\mu_{Cu}$  場合とは異なり、 $\mu_{Zn}$  が増減しても (=  $p_{Zn}$  が増減しても)、ドナーとアクセプターの生成エネルギーを示す直線の交点の位置はほとんど変化していない。これは、 $\mu_{Zn}$  の増減にともなう主要ドナー  $In_{Zn}$ 、 $Ga_{Zn}$ 、 $Zn_{Cu}$  の生成エネルギーの変化と、主要アクセプター  $Cu_{Zn}$ 、 $Zn_{In}$ 、 $Zn_{Ga}$  の生成エネルギーの変化が、互いに相殺しあうためであると考えられる。したがって、 $p_{Zn}$  を変化させても、p 型特性はあまり変化しないことが予想される。 $\mu_{Zn}$  の増減にともなう $\varepsilon_F$  や  $C_p$  の変化を調べてみても (表 4)、同様の傾向が得られている。

実験的には、冒頭で述べたように、Cu 欠乏条件下で ZnSe/CIGS が n 型特性を示すようになることがわかっている。これは、 $\mu_{Cu}$  の増減に関する計算結果の傾向と合致する [4]。さらに、 $J_{Cu}/J_{In+Ga}$  の値を変化させた実験でも、ある程度までは  $J_{Cu}$  の増加にともなう光電流値が向上するという結果が得られている [5] (図 7)。ただし、このあと説明するように、このとき、 $J_{Cu}$  の増加にともなう  $Zn/(Ga+In)$  が増加するという現象も同時にみられている (図 8)。しかし、 $\mu_{Zn}$  の増減による p 型特性への影響は小さいと推測さ



**図 7.** (a)  $J_{Cu}/J_{In+J_{Ga}} = 1.07, 1.40$  及び  $1.50$  での I-V 曲線の比較。(b)  $J_{Cu}/J_{In+J_{Ga}}$  に対する光電流値の変化



**図 8.** ZnSe/CIGS 製膜における、Cu 供給比率 (横軸) に対する、Zn の比率 (縦軸) の関係。Zn の比率は EDX 測定から得た。青・緑はそれぞれ KCN エッチング前・後の値を示す。



れることから、光電流値の増加は $\mu_{\text{Cu}}$ の増加による  $\text{Zn}_{\text{Cu}}$  ドナーの抑制と  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  アクセプターの増加に起因すると考えられる。

最後に、 $\mu_{\text{Cu}}$  と  $\mu_{\text{Zn}}$  との相関について考察する。前述のように、 $J_{\text{Cu}}/J_{\text{In}}+J_{\text{Ga}}$ を増加させると、 $\text{Cu}/\text{Ga}+\text{In}$  はほぼ一定のままであるのに対し、 $\text{Zn}/\text{Ga}+\text{In}$  が増加するという現象がみられる。図 8 に、実際に  $\text{Cu}$  供給比率を変え、得られた薄膜中の  $\text{Zn}$  の比率をプロットした。 $\text{Zn}$  の供給量は固定したにも関わらず、 $\text{Cu}$  の供給比率に対し、再蒸発せず  $\text{ZnSe}/\text{CIGS}$  薄膜中に取り込まれた  $\text{Zn}$  の相対量はほぼ比例関係を示した。また、 $\text{KCN}$  水溶液を用いた  $\text{Cu}_x\text{Se}$  の除去処理によってもその値に変化は無かったことから、この  $\text{Zn}$  比率増加は、確かに  $\text{ZnSe}/\text{CIGS}$  薄膜中で起こったことが確認された。この現象について、さらに次の段落で第一原理計算の結果から考察したい。

まず、 $\text{Cu}/\text{Ga}+\text{In}$  が一定のままになるのは、オクテット則に由来すると考えられる。 $\text{Cu}/\text{Ga}+\text{In}$  が 1 からずれるとオクテット則が破れ、熱力学的に不安定となる。余剰  $\text{Cu}$  は  $\text{Cu}_x\text{Se}$  として材料表面に偏析したことが実験的に確認されている。

つづいて、 $\text{Cu}$  を増やした際の各化学ポテンシャルの変化に着目する。 $\text{CIGS}$  結晶ができるような条件下では、 $\mu_{\text{Cu}}$  の増加にともない  $\mu_{\text{Se}}$  が減少する。一方、 $\text{ZnSe}$  が存在できる条件下では  $\mu_{\text{Se}}$  と  $\mu_{\text{Zn}}$  の和は一定となることから、 $\mu_{\text{Se}}$  の減少にともなって  $\mu_{\text{Zn}}$  は増加する。したがって、 $\mu_{\text{Cu}}$  が増加すると  $\mu_{\text{Zn}}$  も増加することとなる。このことは、 $\mu_{\text{Cu}}$  を変えることで、本来蒸気圧の高い  $\text{Zn}$  の、結晶中への導入量を間接的に制御できることを示唆しており、今後様々な応用が期待できる。

#### 4. 結言

本研究では、II-VI 族化合物と I-III-VI<sub>2</sub> 族化合物の固溶体からなる p 型半導体  $\text{ZnSe}/\text{CIGS}$  における主要な欠陥構造を、第一原理計算を用いて調べた。その結果、本材料における主要な欠陥は  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ 、 $\text{In}_{\text{Zn}}$ 、 $\text{Ga}_{\text{Zn}}$ 、 $\text{Zn}_{\text{Cu}}$ 、 $\text{Zn}_{\text{Ga}}$ 、 $\text{Zn}_{\text{In}}$  の六種類のアンチサイト欠陥であり、これらのうち  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ 、 $\text{Zn}_{\text{Ga}}$ 、 $\text{Zn}_{\text{In}}$  の三種類が本材料の p 型特性の起源となっていることを明らかにした。さらに、これらの欠陥の生成エネルギーと、化学ポテンシャル  $\mu_{\text{Cu}}$  および  $\mu_{\text{Zn}}$  との関係を調べた結果、 $\text{Cu}$  過剰条件下で p 型特性が向上することが示唆された。同じ傾向は、いくつかの実験でも確認された。

また、熱力学的考察からは、純粋な  $\text{CIGS}$  と比較して、 $\text{ZnSe}/\text{CIGS}$  が比較的低い温度でより安定した結晶成長を起こることを明らかにした。さらに、各元素の化学ポテンシャル間の関係を考察することで、固溶体中への  $\text{Zn}$  の導入量を、 $\text{Cu}$  分圧によって間接的に制御できることを示した。

本研究によって、結晶成長及び支配的欠陥を明らかにしたことで、今後  $\text{ZnSe}/\text{CIGS}$  薄膜を始めとした、固溶体型の半導体の物性制御に対する指針を得た。

#### 謝辞

指導教員である工学系研究科化学システム工学専攻の山下晃一教授および堂免一成教授には、本自発融合研究へのご賛同ならびに多大なご支援・ご協力を賜りましたことを深く感謝いたします。また、貴重な機会を与えてくださった MERIT プログラムに深く御礼申し上げます。

## 参考文献

- [1] Walter, M. G. *et al.* Solar water splitting cells. *Chem. Rev.* **110**, 6446–6473 (2010).
- [2] Kaneko, H. *et al.* A novel photocathode material for sunlight-driven overall water splitting: solid solution of ZnSe and Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. *Adv. Funct. Mater.* **26**, 4570–4577 (2016).
- [3] Kaneko, H. *et al.* Enhanced hydrogen evolution under simulated sunlight from neutral electrolytes on (ZnSe)<sub>0.85</sub>(CuIn<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>Se<sub>2</sub>)<sub>0.15</sub> photocathodes prepared by a bilayer method. *Angew. Chemie Int. Ed.* **55**, 15329–15333 (2016).
- [4] Zhao, Y. J. *et al.* Why can CuInSe<sub>2</sub> be readily equilibrium-doped n-type but the wider-gap CuGaSe<sub>2</sub> cannot? *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5860 (2004).
- [5] Kaneko, H. *et al.* Effects of Zn- and Cu-related defects in (ZnSe)<sub>x</sub>(CuIn<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>Se<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> thin film photocathodes on the photoelectrochemical properties for hydrogen production. “Defects in semiconductors” Gordon Research Conference, Colby-Sawyer College, New London, USA (2016)
- [6] Andreev, A. *et al.* Synthesis and some properties of single crystals of Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S and ZnS<sub>y</sub>Se<sub>1-y</sub> solid solutions *Russ. J. Inorg. Chem.* **40**, 1039-1042 (1995).
- [7] Chen, S. *et al.* Electronic structure and stability of quaternary chalcogenide semiconductors derived from cation cross-substitution of II-VI and I-III-VI<sub>2</sub> compounds. *Phys. Rev. B* **79**, 165211 (2009).
- [8] David R. Lide, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*, <<http://www.hbcpnetbase.com>>, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.
- [9] Turowski, M. *et al.* Photoemission studies of CuInSe<sub>2</sub> and CuGaSe<sub>2</sub> and of their interfaces with Si and Ge. *Phys. Rev. B* **31**, 1022 (1985).
- [10] Ley, L. *et al.* Total valence-band densities of states of III-V and II-VI compounds from x-ray photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. B* **9**, 600 (1974).