

# 第一原理計算と STEM 観察による CuInSe<sub>2</sub> 粒界構造解析

## First-principles calculations and STEM observation

### on atomic structure of grain boundaries in CuInSe<sub>2</sub>

東大院工<sup>1</sup>, 東大生産研<sup>2</sup>, 東工大<sup>3</sup> ○山口 裕之<sup>1,2</sup>, 平松 秀典<sup>3</sup>, 細野 秀雄<sup>3</sup>, 溝口 照康<sup>2</sup>

Sch. Eng.<sup>1</sup>, IIS<sup>2</sup>, The Univ. Tokyo, Tokyo Inst. Tech.<sup>3</sup>,

○Hiroyuki Yamaguchi<sup>1,2</sup>, Hidenori Hiramatsu<sup>3</sup>, Hideo Hosono<sup>3</sup>, Teruyasu Mizoguchi<sup>2</sup>

E-mail: hiro-y@iis.u-tokyo.ac.jp

【諸言】 CuInSe<sub>2</sub>(CIS)は、直接遷移半導体であり、その適したバンドギャップ値により化合物系太陽電池の光吸収層として用いられている。太陽電池の変換効率の改善には光を効率よく吸収することが必要であり、励起電子とホールとの再結合を減少させなければならない。そのためには CIS 層におけるバンドギャップを制御することが不可欠である。一方で CIS は多結晶として用いられているにもかかわらず、CIS の結晶粒界がバンドギャップに及ぼす影響については十分に理解されていない。本研究では第一原理計算と走査透過型電子顕微鏡 (STEM) を用い、CIS の粒界原子構造と結晶構造が及ぼすバンドギャップへの影響を調べた。

【手法】 理論計算においては、第一原理 Projector Augmented Wave (PAW) 法 (VASP code) を用いた。結晶構造を決定するために、一方の結晶に対する剛体変位を全て考慮した粒界構造計算を行い、粒界エネルギーを指標として CIS 粒界の構造を決定した。また、得られた粒界構造におけるバンドギャップを計算するために、ハイブリッド法を用いた。実際に CIS 多結晶薄膜を作製し、TEM 試料に加工の後、球面収差補正装置を備え STEM (ARM-200CF) を用いて環状暗視野 (HAADF) 観察を行った。

【結果と考察】 粒界面を(112)面とする  $\Sigma 3$  粒界構造において、剛体変位を全て考慮して粒界エネルギーを求めた結果を Fig.1 に示す。計算により得られた最安定な粒界構造を Fig.2 に示す。同粒界は粒界面に対してほぼ鏡面对称な原子構造を有する双晶粒界であり、同粒界には結合欠損が存在しないことが明らかとなった。さらに、粒界エネルギーが一般的な粒界と比較して非常に小さいことが明らかとなった。このことは CIS 結晶内で同粒界が形成しやすいことを示している。[1 $\bar{1}$ 0]方向からの HAADF-STEM 観察から、結晶内部に同粒界が多数存在していることが分かった。このことは上記の計算結果とよく符合している。計算構造で得られた構造のバンドギャップを計算した結果、同粒界の存在によりバンドギャップが変化することが明らかとなった。

(謝辞: 球面収差補正 HAADF-STEM 観察は東京大学低炭素研究ネットワークの装置を用いた)

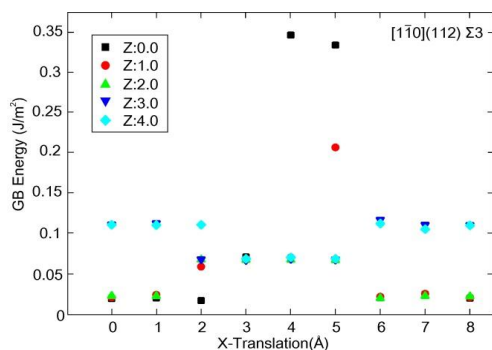


Fig.1 Grain boundary energy of CIS as a function of rigid-body translation in [1 $\bar{1}$ 0](112) $\Sigma 3$

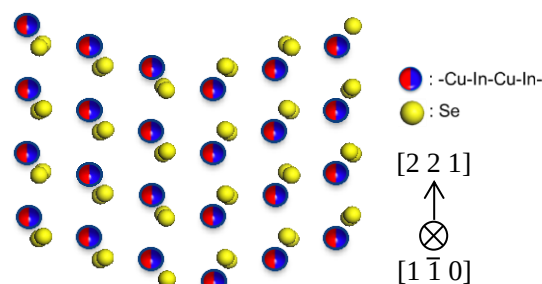


Fig.2 Calculated grain boundary structure