CuInSe₂-In₂Se₃ 系化合物の結晶構造と光学的性質 Crystallographic and optical properties of CuInSe₂-In₂Se₃ system

前田毅、宮イゲン、和田隆博 (龍谷大学 理工学部)

T. Maeda, W. Gong, and T. Wada (Ryukoku University)

E-mail: tmaeda@ad.ryukoku.ac.jp

【緒言】近年高い変換効率を達成している EMPA や ZSW のグループが Cu(In,Ga)Se₂(CIGSe)膜を形成後、 NaF と KF の Post-deposition treatment(PDT)を行うことで、CIGS 表面に Cu 欠損の CIGS 層が形成すると報告 した。そのため、CuInSe₂の Cu 不足側の組成が再び注目を集めている。CuInSe₂の Cu 不足側の組成になると、 CuInSe₂ (1-1-2 相)→CuIn₃Se₅ (1-3-5 相)→CuIn₅Se₈ (1-5-8 相)と変化することが知られている。CuIn₃Se₅の結晶 構造は CuInSe₂ と似ており、Hönle[1]や Hanada[2]や Paszkowicz[3]らによって正方晶系で Cu と In の原子配列 が異なる様々なモデルが提案されていた。我々は、X 線吸収微細構造(XAFS)の測定の結果が Paszkowicz のモデルを支持していることを報告した[4]。本研究では、Cu₂Se-In₂Se₃系の状態図を参考に、CuInSe₂-In₂Se₃ 系試料を合成し、その結晶構造と光学特性の変化を詳細に評価した。

【実験方法】(1-x)Cu₂Se-(x)In₂Se₃ (x=0.5[CuInSe₂の組成に相当], 0.55, 0.60, 0.70, 0.75, 0.80, 0.85, 0.90, 0.95, 1.0)の比率になるように Cu, In, Se を所定量秤量し、遊星ボールミルで 800 rpm で 20 分間粉砕・混合した。得られた粉末を N₂雰囲気中・600 ℃ で 30 分間焼成した。X 線回折で相を同定し、リートベルト法により結晶構造の精密化を行った。粉末の拡散反射スペクトルを測定し、(1-x)Cu₂Se-(x)In₂Se₃系試料の禁制帯幅を決定した。

【結果】図1に(1-x)Cu₂Se-(x)In₂Se₃系試料のX線回折図形を示す。各試料についてカルコパイライト型 構造(正方晶系 IĀ2d), PaszkowiczのCuIn₃Se₅相(正方晶系 IĀ2m)およびCuIn₅Se₈相(正方晶系 IĀ2m)で報告 されているモデルを基本構造としてリートベルト解析を行った。X線回折図形の形状とリートベルト解 析のRファクターの比較から、 $0.5 \le x \le 0.55$ ではカルコパイライト型の1-1-2相、 $0.60 \le x \le 0.75$ では 1-3-5相、 $0.80 \le x$ では正方晶系と六方晶系の1-5-8相とIn₂Se₃の混合物であると結論づけた。図2に示 した(1-x)Cu₂Se-(x)In₂Se₃系試料の禁制帯幅は直線的には変化せず、階段状に変化している。 $0.5 \le x \le 0.6$ では0.98-0.99eVのCuInSe₂(1.04 eV)に近い値(但し、粉末の拡散反射スペクトルから求めた禁制帯幅は 透過法で求めた薄膜の禁制帯幅よりも0.05eV程度小さい[5])であり、 $0.65 \le x \le 0.75$ では1.11-1.17 eV、 $0.80 \le x \le 0.90$ では1.22-1.28 eV であった。講演では電子構造を含めた観点からも議論する予定である。





☑ 1 X-ray diffraction patterns of (1-x)Cu₂Se-(x)In₂Se₃
☑ 2 Band gap energies of (1-x)Cu₂Se-(x)In₂Se₃
[1] W. Hönle *et al.*, Cryst. Res. Technol. 23, 1347 (1988)., [2] T. Hanada *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 36, L1494 (1997)., [3] Paszkowicz *et al.*, J. Alloy. Compd. 362, 241 (2004)., [4]S. Yamazoe *et al.*, J. Mater. Res. 26, 1504 (2011). [5] F. Gao *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 51, 10NC29 (2012).

10000000-042