CuIn₃Se₅および CuGa₃Se₅への硫黄の固溶効果

Solid solution effect of sulfur to CuIn3Se5 and CuGa3Se5

<u>上田健太</u>、前田毅、和田隆博 (龍谷大 理工) <u>K. Ueda</u>, T. Maeda, and T. Wada (Ryukoku Univ.)

E-mail: twada@rins.ryukoku.ac.jp

【緒言】近年 Cu(In,Ga)Se2(CIGS)太陽電池で高い変換効率を達成している EMPA や ZSW では CIGS 膜を 形成後、NaF と KF の Post-deposition treatment(PDT)を行うことで、CIGS 膜表面に Cu 欠損の CIGS 層が形成 すると報告している。最近、我々は CuInSe2 の Cu 不足側の組成である(1-x)Cu2Se-xIn2Se3 系について詳細な 研究を行い、結晶相が x=0.5(CuInSe2 に相当)~0.55 で(正方晶)カルコパイライト相、x=0.70~0.75 は(正方 晶)スタンナイト相、x=0.80~0.85 は(正方晶スタンナイト相+六方晶相), x=0.90~0.95 では 1-5-8 相(六方晶 相)+In2Se3 と変化することを報告した[1]。また、それらの化合物のバンドギャップと光電子収量分光(PYS)法を 用いて測定したイオン化ポテンシャルから、Cu 不足側の組成の系では x の増大(Cu/In の減少)にともなって、 価電子帯上端(VBM)の位置が低下して、禁制帯幅が広くなることを明らかにした。本研究では、CuIn3(S_xSe1x)5 及び CuGa3(S_xSe1-x)5 組成の試料を合成し、その結晶構造とバンドギャップの変化を評価した。また、PYS 法を用いてイオン化ポテンシャルを測定し、バンドダイアグラムを決定した。

【実験方法】CuIn₃(S_xSe_{1-x})₅ 及び CuGa₃(S_xSe_{1-x})₅(X=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0)の化学 組成になるように Cu, In, Ga, S, Se を秤量し、遊星ボールミルで 800 rpm で粉砕・混合した。得られた粉 末を N₂雰囲気中・550 ℃ で 30 分間焼成し、X 線回折で相の同定を行った。粉末の拡散反射スペクト ルから禁制帯幅を決定し、PYS 法でイオン化ポテンシャルを測定した。

【結果】Fig.1 に CuIn₃(S_xSe_{1-x})₅ 系試料の X 線回折図形を示す。この X 線回折図形から 0.1 \leq X \leq 0.5 の 試料で Cu₂S の不純物相が観測された。このことから、スタンナイト型 CuIn₃Se₅ への硫黄(S)の固溶量は非 常に小さいことがわかった。Fig.2 に CuGa₃(S_xSe_{1-x})₅ 系 X 線回折図形を示す。CuGa₃(S_xSe_{1-x})₅ 系では Cu₂S 等の不純物ピークが無く、S の固溶量の増加に伴い回折ピークは広角度側にシフトした。得られた CuGa₃(S_xSe_{1-x})₅ 固溶体のバンドギャップはS の固溶量の増加に伴い直線的に増加した。



Fig.1 X-ray diffraction patterns of CuIn₃(S_XSe_{1-X})₅ samples.

[1] T. Maeda, W. Gong and T. Wada, Jpn. J. Appl. Phys., submitted.

Fig.2 X-ray diffraction patterns of CuGa₃(S_XSe_{1-X})₅ samples

謝辞:本研究の一部は独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の支援により実施したものである。関係各位に感謝する。