$CuIn_3Se_5$ および $CuGa_3Se_5$ の電子構造

Electronic structures of $CuIn_3Se_5$ and $CuGa_3Se_5$

前田毅、宮イゲン、西谷 幹彦、和田隆博 (龍谷大 理工)

T. Maeda, W. Gong, M. Nishitani, and T. Wada (Ryukoku Univ.)

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

【緒言】最近、我々は $CuInSe_2$ の Cu 不足側の組成である(1-*x*)Cu_2Se-*x*In_2Se_3 系化合物の結晶構造と電子構造について報告した[1]。結晶構造は *x*=0.5($CuInSe_2$ に相当)～0.55 はカルコパイライト相、*x*=0.70～0.75 はスタンナイト相、*x*=0.80～0.85 は(スタンナイト相＋六方晶相)，*x*=0.90～0.95 は 1-5-8 相(六方晶相)+In_2Se_3 と変化し、*x*=0.60～0.65 の試料はカルコパイライト相とスタンナイト相の混合物であった。カルコパイライト相→スタンナイト相への変化に伴って、バンドギャップが広くなった。また、光電子収量分光(PYS)法を用いて測定したイオン化エネルギーから、Cu 不足側の組成になると、価電子帯上端(VBM)の位置が低下することを明らかにした。本研究では、$CuInSe_2$, $CuIn_3Se_5$, $CuGaSe_2$ および $CuGa_3Se_5$ を合成し、拡散反射スペクトルから求めたバンドギャップと PYS 法で測定したイオン化エネルギーからバンドダイアグラムを作成した。

【実験方法】$CuInSe_2$, $CuIn_3Se_5$, $CuGaSe_2$ および $CuGa_3Se_5$ の比率になるように、元素粉末 Cu, In, Ga, 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 N_2 雰囲気中・550 ºC で焼成した。X 線回折で相を同定し、粉末の拡散反射スペクトルからバンドギャップを決定した。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作成した。

【結果】拡散反射スペクトルから求めたスタンナイト型 $CuIn_3Se_5$ のバンドギャップ(1.17 eV)は、カルコパイライト型 $CuInSe_2$ のバンドギャップ(0.99 eV)よりも広い。スタンナイト型 $CuGa_3Se_5$ のバンドギャップ(1.82 eV)もカルコパイライト型 $CuGaSe_2$ のバンドギャップ(1.63 eV)よりも広い。Fig.1 に PYS 法で求めた $CuInSe_2$, $CuIn_3Se_5$, $CuGaSe_2$ および $CuGa_3Se_5$ のイオン化エネルギーを示す。また、得られたイオン化エネルギーとバンドギャップから作成したバンドダイアグラムを Fig.2 に示した。$CuIn_3Se_5$ のイオン化エネルギー (5.65 eV)は、$CuInSe_2$ の値(5.25 eV)よりも大きく、$CuGa_3Se_5$ のイオン化エネルギー(5.80 eV)も $CuGaSe_2$ の値(5.20 eV)よりも大きい。これらの結果から、CIGS 光吸収層の表面に Cu(In,Ga)Se_2 の Cu 不足側の組成であるスタンナイト型 Cu(In,Ga)$_3Se_5$ 層が形成されると、価電子帯のエネルギーが低下し、そのことで禁制帯幅が広くなる。

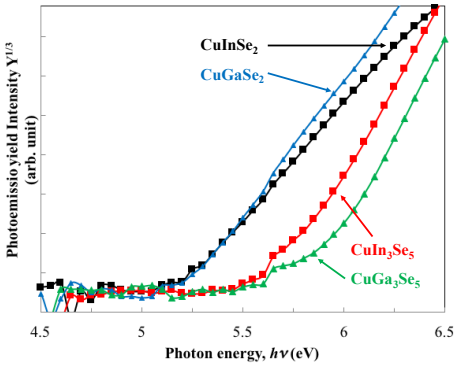

Fig.1 Ionization energies of $CuInSe_2$, $CuIn_3Se_5$, $CuGaSe_2$ and $CuGa_3Se_5$ estimated by PYS

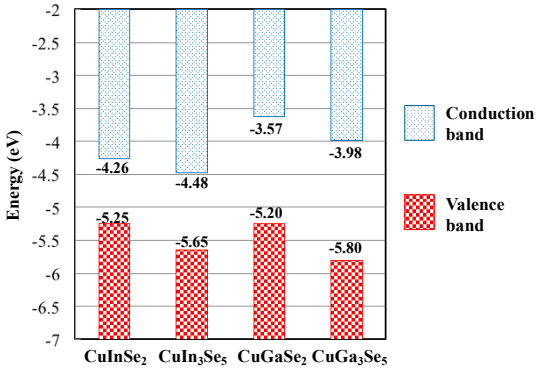

Fig.2 Band diagram of $CuInSe_2$, $CuIn_3Se_5$, $CuGaSe_2$ and $CuGa_3Se_5$

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

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。

© 2016年 応用物理学会