

第一原理計算を用いた CuIn_5Se_8 , CuGa_5Se_8 , CuIn_5S_8 , CuGa_5S_8 の相の評価と電子構造

First principles studies on CuIn_5Se_8 , CuGa_5Se_8 , CuIn_5S_8 , CuGa_5S_8

前田毅、中島成太郎、和田隆博 (龍谷大 理工)

T. Maeda, S. Nakashima and T. Wada (Ryukoku Univ.)

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

【緒言】 東工大の山田教授の研究グループは $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS)層の表面に $\text{Cu}(\text{In,Ga})_3\text{Se}_5$ 層を挿入することで、変換効率が向上すると報告している[1]。そのため、 CuInSe_2 (CIS)の Cu 不足側の組成の化合物である CuIn_3Se_5 相や CuIn_5Se_8 (1-5-8) 相が再び注目を集めるようになった。最近、我々は CuInSe_2 の Cu 不足側の組成を持つ CuIn_3Se_5 や CuIn_5Se_8 の結晶構造や電子構造について報告した[2]。CIS 系 1-5-8 化合物には、スタンナイト型構造(CuIn_5Se_8 , CuGa_5Se_8 , CuGa_5S_8)とスピネル型構造(CuIn_5S_8)の 2 種類の結晶構造が報告されている。本研究では、第一原理計算を用いて、 CuIn_5Se_8 , CuGa_5Se_8 , CuIn_5S_8 , CuGa_5S_8 のスタンナイト相とスピネル相の生成エンタルピーを算出し、それらの相の安定性を比較した。

【計算方法】 平面波基底擬ポテンシャル法に基づいた第一原理計算(計算コード:CASTEP)で構造最適化し、スタンナイト相とスピネル相の生成エンタルピーを算出し、安定性を評価した。

【結果】 第一原理計算で求めた CuIn_5Se_8 , CuGa_5Se_8 , CuIn_5S_8 , CuGa_5S_8 のスタンナイト相とスピネル相の生成エンタルピーを Fig.1 に示した。 CuIn_5Se_8 , CuGa_5Se_8 , CuGa_5S_8 では、スタンナイト相の生成エンタルピーがスピネル相の生成エンタルピーよりも低くなった。一方、 CuIn_5S_8 では、スピネル相の生成エンタルピーがスタンナイト相の生成エンタルピーよりも低くなった。このことから、 CuIn_5Se_8 , CuGa_5Se_8 , CuGa_5S_8 はスタンナイト型が、 CuIn_5S_8 ではスピネル型が安定になると予測される。この予測は、実験で報告されているそれらの化合物の結晶構造と一致している。スタンナイト型構造では、Cu および In/Ga 原子の全てが Se/S 原子から構成される 4 面体の間隙に位置する。一方、スピネル型構造では、Cu 原子の全てと In/Ga 原子の 1/5 が Se/S 原子から構成される 4 面体の間隙に位置し、In/Ga 原子の残りの 4/5 が 8 面体の間隙に位置する。 CuIn_5S_8 では、S から構成される 4 面体の間隙に対して、中に入る In 原子が大きい。そのため、4/5 の In 原子が 4 面体位置ではなく、より隙間の大きな 8 面体位置に入り、スピネル型構造が安定になると考えられる。また、HSE06 汎関数を用いて計算した電子構造についてもカルコパイライト型の CuInSe_2 , CuGaSe_2 , CuInS_2 および CuGaS_2 と比較して議論する。

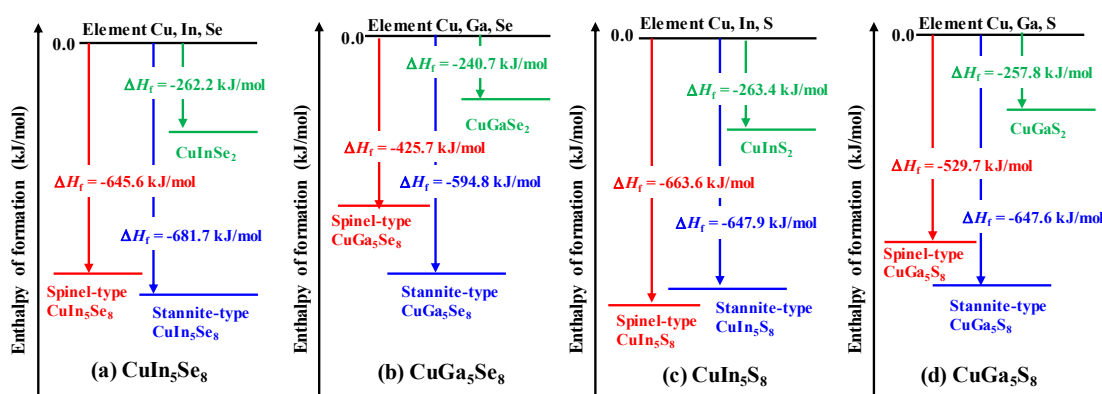


Fig.1 Theoretical enthalpies of formation for the stannite-type and spinel-type CuIn_5Se_8 (a), CuGa_5Se_8 (b), CuIn_5S_8 (c), and CuGa_5S_8 (d).

[1] T. Nishimura, Y. Hirai, Y. Kurokawa, and A. Yamada, Jpn. J. Appl. Phys. **54**, 08KC08 (2015).

[2] T. Maeda, W. Gong, and T. Wada, Jpn. J. Appl. Phys. **55**, 04ES15 (2016).