第一原理計算による(Cu,Li)GaS_2系固溶体に関する研究

First-principles study of (Cu,Li)GaS_2 system

龍谷大理工　○西原弘訓，前田 毅，和田隆博

○Hironori Nishihara, Tsuyoshi Maeda, and Takahiro Wada, Ryukoku University

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

薄膜太陽電池材料としては $CuInSe_2$(CIS)がよく知られている。昨年末には $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ 系の小面積セルで 22.9%の高い変換効率がソーラーフロンテイアから発表された。タンデム太陽電池のトップセルとして禁制帯幅の広い $Cu(In,Ga)S_2$ 系太陽電池も注目されており，変換効率も 16.9%に達している。CIS 太陽電池では Na や K 等のアルカリ金属を含む雰囲気で処理すると変換効率が向上することが知られている。第一原理計算により CIS に対するアルカリ元素の固溶効果が研究される中で、Cu サイトの Li 置換のエネルギーが小さいことが見いだされた[1]。実験でも $(Cu_{1-x}Li_x)InS_2$ 系固溶体が $0 \leqq x \leqq 0.1$ の範囲で合成できることが報告された[2]。格子定数 a, c はともに Li の固溶量の増加とともに大きくなり、禁制帯幅も x= 0 の 1.44 eV から x= 0.1 の 1.54 eV まで広くなる。実験で決定された構造(x= 0)あるいは GGA-PBE 近似で最適化した構造(x= 0.25 および 0.5)に対し，HSE06 ハイブリッド汎関数を用いたバンド構造の計算が行われ，Li の固溶量(x)の増加とともに禁制帯幅が広くなることが確認された[2]。本研究では $(Cu_{1-x}Li_x)GaS_2$ 系の場合について計算を行い、(Cu,Li)InS_2 系の結果と比較するとともに、それらの系の実験結果と比較することを目的とした。新たに 64 原子からなるスーパーセルを作り，x= 1/16= 0.0625 および x= 2/16= 0.125，x=0.25，0.50 について CASTEP (v. 2017R2) を用いて計算した。格子定数と禁制帯幅の Li の固溶量依存性の計算結果を Fig.1 と Fig.2 に示す。$(Cu_{1-x}Li_x)GaS_2$ 系も(Cu,Li)InS_2 系の場合と同様に禁制帯幅は x とともに広くなったが，格子定数 c は x とともに減少する傾向となった。この傾向は、$(Cu_{1-x}Li_x)GaS_2$ 系の実験結果と同様であった[3]。

[1] T. Maeda, A. Kawabata, and T. Wada, Jpn. J. Appl. Phys., **54**, 08KC20 (2015).

[2] T. Maeda, C. Zhao and T. Wada, Thin Solid Films **633,** 172 (2017).

[3] T. Kusumoto, A. Kai, T. Maeda, and T. Wada, E-MRS Spring Meeting 2018.

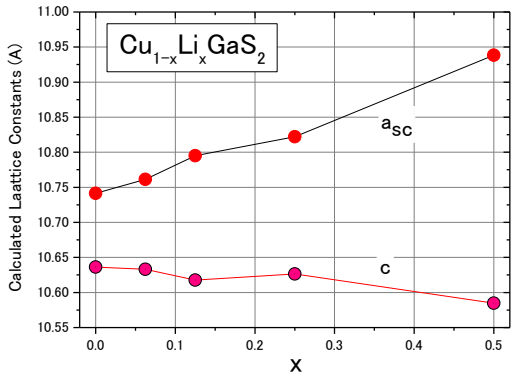

Fig.1. Lattice constants, a and c vs. Li content, x, in tetragonal $(Cu_{1-x}Li_x)GaS_2$ system calculated by GGA-PBE.

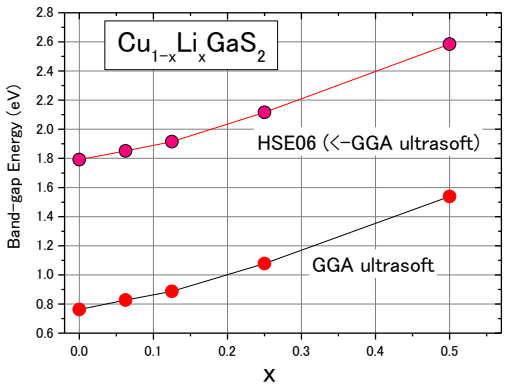

Fig.2. Bad-gap energies calculated by GGA-PBE and HSE06 functionals vs. Li content, x, in $(Cu_{1-x}Li_x)GaS_2$.

© 2018年 応用物理学会