第一原理計算による Ag(In,Ga)Se_2 中での原子拡散の評価

First-principles calculations on atomic diffusions in Ag(In,Ga)Se_2

龍谷大 先端理工, °青柳 風香, 前田 毅, 和田 隆博

Ryukoku University, °Fuuka Aoyagi, Tsuyoshi Maeda, Takahiro Wada

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

【緒言】 最近 Cu(In,Ga)Se_2 (CIGSe)の Cu の一部を Ag に置き換えた (Cu,Ag)(In,Ga)Se_2 太陽電池で 20%を超える変換効率が報告されている。Shafarman らは(Cu,Ag)(In,Ga)Se_2 膜では、Ag が膜に均一に分布し、粒径が拡大すると報告している[1]。私たちは、以前に、第一原理計算を用いて $CuInSe_2$[2]および $CuGaSe_2$[3]中の原子拡散について報告した。また、最近、Cu(In,Ga)Se_2 および(Cu,Ag)$InSe_2$ 中での原子拡散についても評価した[4]。本研究では、第一原理計算を用いて Ag(In,Ga)Se_2 中の構成元素の原子移動の活性化エネルギーと拡散経路を評価し、Cu(In,Ga)Se_2 系および(Cu,Ag)$InSe_2$ 系と比較した。

【計算方法】 第一原理計算には、密度汎関数理論に基づく数値局在基底擬ポテンシャル法(計算コード: DMol^3)を用いた。LST/QST (Linear and Quadratic Synchronous Transit)法と NEB (Nudged elastic band)法を用いて、Ag(In,Ga)Se_2 中の各原子の近接する Ag 空孔への移動の活性化エネルギー(ΔE_m)を算出した。

【結果及び考察】 図 1(a)に Ag(In,Ga)Se_2 系中の Ag, In, Ga 原子が近接する Ag 空孔(V_{Cu})に移動するときのΔE_m を示す。比較のために、図 1(b)に Cu(In,Ga)Se_2 系中の Cu, In, Ga 原子が近接する Cu 空孔(V_{Cu})に移動するときのΔE_m を示す。Ag(In,Ga)Se_2 系中での原子拡散のΔE_m は、いずれの Ga/(Ga+In)比においても、Ag→V_{Ag} が一番小さく、In→V_{Ag}、Ga→V_{Ag} の順に大きくなった。またいずれの元素の拡散においても、拡散経路中で最もΔE_m が高くなる位置は八面体サイト近傍であることが分かった。Ag(In,Ga)Se_2 中の Ag→V_{Ag} のΔE_m は、いずれの Ga/(Ga+In)比においても Cu(In,Ga)Se_2 中の Cu→V_{Cu} のΔE_m と比較して小さく、(Cu,Ag)$InSe_2$ 中の Ag→V_{Cu} のΔE_m は、いずれの Ag/(Ag+Cu)比においても Cu(In,Ga)Se_2 中の Cu→V_{Cu} のΔE_m よりも小さかった[4]。これらのことは Ag を含む CIGSe 中では Ag は拡散しやすく、Shafarman らが報告したように Ag が膜に均一に分布し、薄膜の結晶粒成長に寄与することを裏付けている。

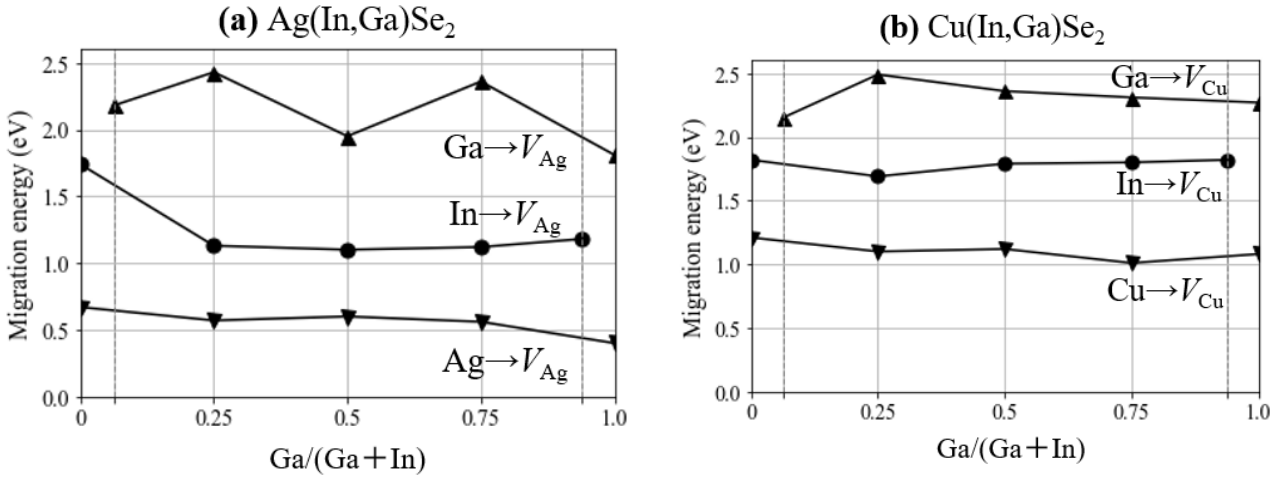

図 1　DFT 計算で求めた(a) Ag(In,Ga)Se_2 および(b) Cu(In,Ga)Se_2 中の原子移動の活性化エネルギー(ΔE_m)

[1] N. Valdes, J. Lee, and W. Shafarman, Solar Energy Materials and Solar Cells 195 (2019) 155–159.
[2] S. Nakamura, T. Maeda, and T. Wada, Jpn. J. Appl. Phys. **52**, 04CR01(2013).
[3] S. Nakamura, T. Maeda, and T. Wada, Phys. Status Solidi A **210**, 1317 (2013).
[4] 青柳風香・前田 毅・和田隆博, 2020年第67回応用物理学会春季学術講演会, 13a-A202-2.

© 2020年 応用物理学会