第一原理計算を用いた $CuInSe_2$ および関連化合物 $CuGaSe_2$, $CuInS_2$, $CuGaS_2$ における In_{Cu} および Ga_{Cu} アンチサイト欠陥の電子構造の研究

Electronic structures of $CuInSe_2$ and the related compounds, $CuGaSe_2$, $CuInS_2$, and $CuGaS_2$ with In_{Cu} and Ga_{Cu} antisite defects

龍谷大 先端理工, °前田 毅, 和田隆博

Ryukoku University, °Tsuyoshi Maeda, Takahiro Wada

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

【緒言】 Cu(In,Ga)Se_2(CIGSe)太陽電池では、価電子帯上端(VBM)+0.8eV 付近に欠陥準位が形成し、この欠陥準位が再結合中心として働くために、太陽電池の変換効率低下の主要因となると報告されている[1,2]。NREL の Wei らは第一原理計算の結果から、In_{Cu} や In_{Cu}+2V_{Cu} 欠陥が $CuInSe_2$ における VBM+0.8 eV の欠陥準位の起源であると結論付けた[3]。彼らの論文では、バンド構造や状態密度が示されていなかった。それで、我々も $CuInSe_2$ (CISe)および $CuGaSe_2$ (CGSe)における In_{Cu} および Ga_{Cu} 欠陥が電子構造に与える影響について研究し、In_{Cu} や Ga_{Cu} の欠陥が問題の VBM+0.8 eV の欠陥準位の起源であることを示した[4]。本研究では、Cu(In,Ga)(S,Se)$_2$ 膜中のアンチサイト欠陥に関する知見を深めるため、CISe, CGSe に加えて $CuInS_2$, $CuGaS_2$ における In_{Cu} および Ga_{Cu} アンチサイト欠陥の欠陥準位と電子構造について研究した。

【計算方法】 密度汎関数理論に基づく平面波基底擬ポテンシャル法(計算コード: CASTEP)を用いた。カルコパイライト型の CISe, CGSe および $CuInS_2$, $CuGaS_2$ に In_{Cu} および Ga_{Cu} のアンチサイト欠陥を導入し、結晶構造を緩和した。その後、ハイブリッド汎関数 HSE06 を用いてバンド構造と状態密度を計算した。

【結果及び考察】 図 1 に In_{Cu} アンチサイト欠陥を導入した $CuInS_2$ のバンド構造を、図 2 に $CuInSe_2$, $CuGaSe_2$ および $CuInS_2$, $CuGaS_2$ における In_{Cu} および Ga_{Cu} アンチサイト欠陥の欠陥準位を比較して示した。バンド構造から $CuInSe_2$ では In_{Cu} アンチサイト欠陥がバンドギャップの中央より少し上の位置 VBM+0.54 eV (CBM -0.28 eV)に欠陥準位を形成し、$CuGaSe_2$ では VBM+0.58 eV に形成した。$CuGaSe_2$ の Ga_{Cu} 欠陥の準位は $CuInSe_2$ の In_{Cu} 欠陥とエネルギー位置が近い。それに対して、$CuInS_2$ および $CuGaS_2$ における In_{Cu} および Ga_{Cu} 欠陥の準位は、それぞれ VBM+0.68 eV および VBM+0.64 eV であり、$CuInSe_2$ や $CuGaSe_2$ のセレン系と比較して、VBM を基準少し高い位置に存在することが分かった。

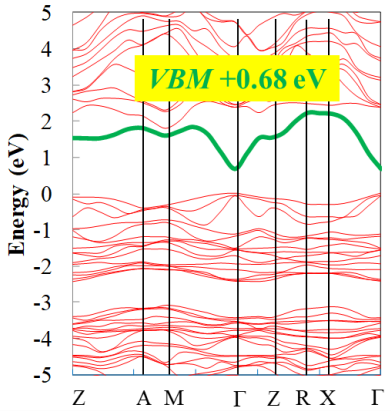

図 1. In_{Cu} アンチサイト欠陥を導入した $CuInS_2$ のバンド構造

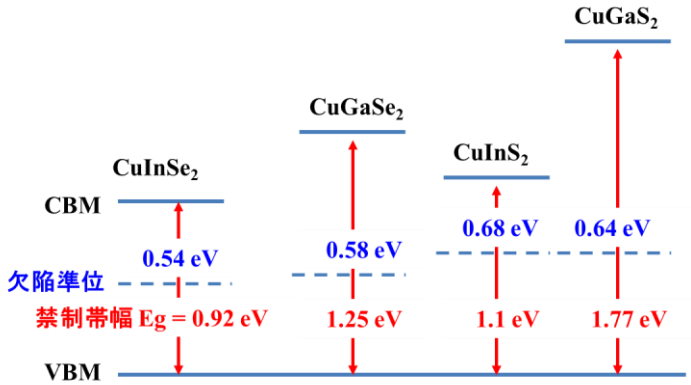

図 2. $CuInSe_2$, $CuGaSe_2$, $CuInS_2$, $CuGaS_2$ における In_{Cu} および Ga_{Cu} アンチサイト欠陥の欠陥準位

[1] J. T. Heath *et. al.*, Appl. Phys. Lett. **80**, 4540 (2002). [2] X. Hu et. *al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 068008 (2014).
[3] B. Huang *et. al*, IEEE J. Photovoltaics, **4**, 477 (2014).
[4] 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-A202-1.

© 2020年 応用物理学会