

Cu(Al, In)Se₂系固溶体の光学的性質と電子構造Optical properties and electronic structure of Cu(Al, In)Se₂ system

米田涼真、前田毅、和田隆博 (龍谷大 先端理工)

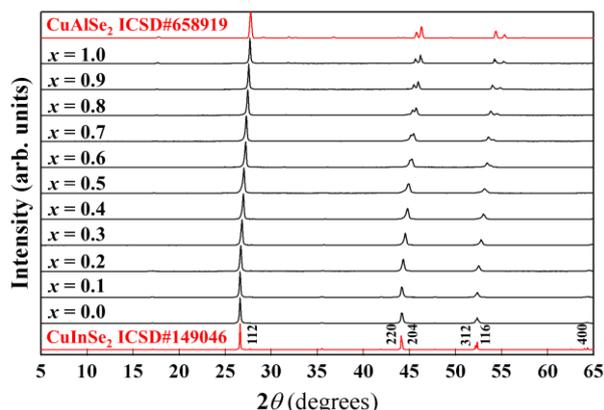
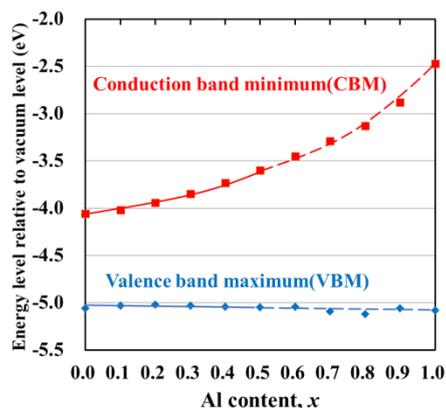
R. Yoneda, T. Maeda, and T. Wada (Ryukoku Univ.)

E-mail: T20M050@mail.ryukoku.ac.jp

【緒言】 CuInSe₂系太陽電池では、CuInSe₂の禁制帯幅を変化させるために各種元素置換が行われている。私たちは第一原理計算と分子軌道ダイアグラムを基礎にして CuInSe₂の価電子帯(VBM)は Cu 3d と Se 4p の反結合軌道、伝導帯(CBM)は In 5s と Se 4p の反結合軌道からなることを示し[1]、In を Ga で置換すると VBM の準位がほとんど変化しないで、CBM が上昇することを報告した[2]。Turcu らは CuGaSe₂の Ga を Al で置換すると VBM が深くとともに CBM が上昇して禁制帯幅が広がると報告している[3]。これは私たちの予測と異なる結果である。そこで本研究では、CuInSe₂の In を Al に置換した Cu(Al, In)Se₂系固溶体を合成し、In の Al 置換が CuInSe₂の光学特性や電子構造に与える影響について研究した。

【実験】 Cu, In, Al, Se の元素粉末を Cu(Al_xIn_{1-x})Se₂の比率で秤量し、遊星ボールミルを用いて N₂ 中・1000 rpm で5時間混合・粉碎した。得られた混合粉末を N₂ 中・500°C で30分間焼成を行うことで試料を合成し、粉末 X 線回折(XRD)よりカルコパイライト相が合成されていることを確認した。得られた粉末の拡散反射スペクトルから禁制帯幅を決定した。そして、光電子収量分光法(PYS)によりイオン化エネルギーを測定し、VBM の準位を決定し、VBM の準位に禁制帯幅を加えることで CBM の準位を決定した。

【結果】 図1にCu(Al_xIn_{1-x})Se₂系粉末のXRD図形を示す。CuInSe₂のInをAlで置換すると回折ピークが全体に高角側にシフトすることから、目的とする固溶体が得られたと判断した。Cu(Al_xIn_{1-x})Se₂系固溶体の禁制帯幅は、CuInSe₂(x = 0.0)の1.00 eVからCuAlSe₂(x = 1.0)の2.61eVまでAlの固溶量の増加に伴って少しボーイングしながら単調に増大した。図2にCu(Al_xIn_{1-x})Se₂系固溶体のVBMとCBMの準位を示す。Cu(Al_xIn_{1-x})Se₂のVBMは、Alの固溶量(x)の変化によらずほぼ一定の値となった。一方、CBMはCuInSe₂(x = 0.0)の-4.06 eVからCuAlSe₂(x = 1.0)の-2.47 eVまで単調に上昇した。この結果は、私たちが予測した結果と一致しており、CuInSe₂のInのAl置換は、Cu 3dとSe 4pから成るVBMの準位にほとんど変化を与えないで、CBMの上昇はIn 5sとSe 4pの反結合軌道がAl 3sとSe 4pの反結合軌道に変化することで上昇したと考えられる。

図1 Cu(Al_xIn_{1-x})Se₂系固溶体のX線回折図形図2 Cu(Al_xIn_{1-x})Se₂系固溶体のVBMとCBMの準位

[1] T. Maeda and T. Wada, Jpn. J. Appl. Phys., 49 No.4, 04DP07.

[2] T. Maeda, R. Nakanishi, M. Yanagita, and T. Wada, Jpn. J. Appl. Phys. 59, SGGF12 (2020).

[3] M. Turcu and U. Rau, Thin Solid Films 431–432, 158 (2003).