

Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> における In<sub>Cu</sub> および Ga<sub>Cu</sub> アンチサイト欠陥が電子構造に与える影響First-principles calculations on electronic structure of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> with In<sub>Cu</sub> and Ga<sub>Cu</sub> antisite defects

龍谷大理工, °前田 毅, 和田隆博

Ryukoku University, °Tsuyoshi Maeda, Takahiro Wada

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

【緒言】 NREL の Zunger や Wei らは 1980 年代から CuInSe<sub>2</sub> および関連化合物の電子構造や格子欠陥に関して第一原理計算を用いて研究し、理論面から CIS 太陽電池の開発を支えてきた。太陽電池の光吸収層においてバンドギャップ中に形成する深い欠陥準位は、再結合中心として働くため変換効率低下の要因となる。Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>(CIGS)太陽電池では、価電子帯上端(VBM) +0.8eV(伝導帯下端 CBM -0.2 eV) の位置に深い欠陥準位が形成し、Ga/(In+Ga)比が変化してもその位置がほとんど変化しないと報告されている[1, 2]。2014年にWei らは HSE06 汎関数を用いた計算の結果から、In<sub>Cu</sub> (Ga<sub>Cu</sub>)や In<sub>Cu</sub>+2V<sub>Cu</sub> (Ga<sub>Cu</sub>+2V<sub>Cu</sub>) の格子欠陥が VBM+0.8 eV の欠陥準位の主要因であると結論付けている[3]。しかし、彼らの論文では、欠陥準位は全エネルギーから算出されており、バンド構造や状態密度のデータは示されていない。本研究では、CIGS 膜中の In<sub>Cu</sub> や Ga<sub>Cu</sub> 欠陥が電子構造に及ぼす影響に関する知見を深めるため、第一原理計算を用いて CuInSe<sub>2</sub> および CuGaSe<sub>2</sub> に In<sub>Cu</sub> および Ga<sub>Cu</sub> 欠陥を導入し、バンド構造や状態密度を計算した。

【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構造の CuInSe<sub>2</sub> および CuGaSe<sub>2</sub> に In<sub>Cu</sub> および Ga<sub>Cu</sub> のアンチサイト欠陥を導入し、構造を緩和した。その後、電子の交換相関項として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 に第一原理計算で求めたアンチサイト欠陥 In<sub>Cu</sub> を導入した CuInSe<sub>2</sub> のバンド構造(a)と全状態密度と局所状態密度(b)を示す。In<sub>Cu</sub> アンチサイト欠陥を導入した CuInSe<sub>2</sub> では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) に欠陥準位が形成している。また、図 1(b)の局所状態密度より、この深い欠陥準位は In<sub>Cu</sub> のアンチサイト欠陥を起源としていることが分かる。CuGaSe<sub>2</sub> の場合にも、Ga<sub>Cu</sub> アンチサイト欠陥の準位が VBM +0.58 eV に形成して、CuInSe<sub>2</sub> の In<sub>Cu</sub> アンチサイト欠陥の準位とエネルギー位置が近かった。

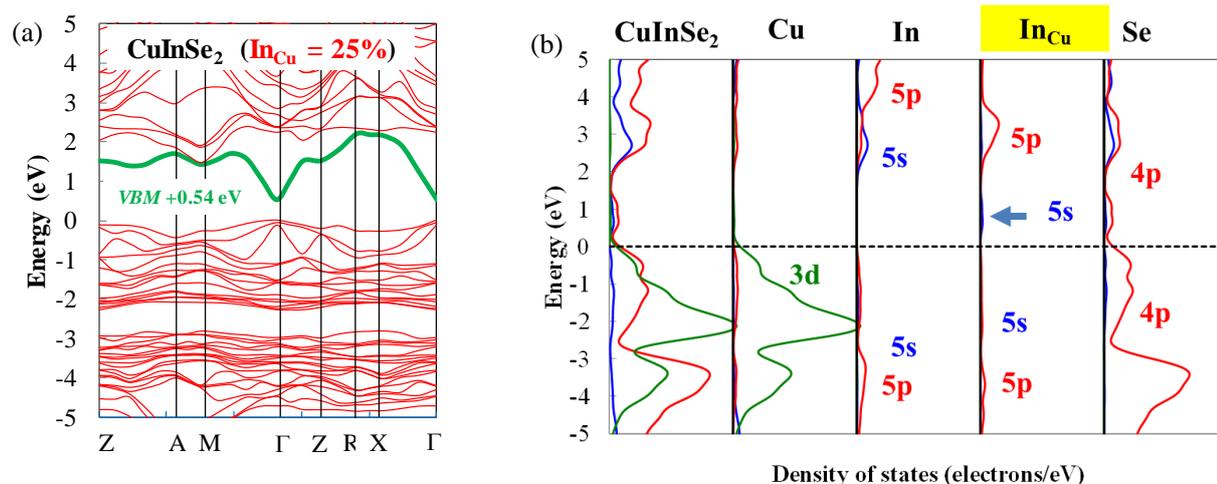


図 1. アンチサイト欠陥 In<sub>Cu</sub> を導入した CuInSe<sub>2</sub> のバンド構造(a)と状態密度(b)

- [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).