第一原理計算による Cu(In,Ga)Se_2 および(Cu,Ag)$InSe_2$ 中での原子拡散の評価

First-principles calculations on atomic diffusions in Cu(In,Ga)Se_2 and (Cu,Ag)$InSe_2$

龍谷大理工, °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】 デラウェア大とウプサラ大のグループが 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%を超える変換効率を達成した[1, 2]。デラウェア大の 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。昨年の PVSEC-29(西安)で、ソーラーフロンティア（現在：出光興産）は、23.35%の Cu(In,Ga)(S,Se)$_2$ 太陽電池も Ag が少量含まれていると報告した。それで、私たちは CIGSe において Cu を Ag に置換したときの原子拡散を調べる必要があると考えた。以前、私たちは第一原理計算を用いて $CuInSe_2$[1]および $CuGaSe_2$ 中の原子拡散[2]について評価している。本研究では、同様の手法を用いて Cu(In,Ga)Se_2 および(Cu,Ag)$InSe_2$ における Cu, Ag, In, Ga の原子移動の活性化エネルギーを算出した。

【計算方法】 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。Linear and Quadratic Synchronous Transit (LST/QST) 法と Nudged elastic band (NEB)法を用いて、Cu(In,Ga)Se_2 および(Cu,Ag)$InSe_2$ 中の各原子の近接する Cu 空孔への移動の活性化エネルギーを算出した。

【結果及び考察】 図 1 に第一原理計算で求めた(a) Cu(In,Ga)Se_2 と(b) (Cu,Ag)$InSe_2$ 中の Cu, Ag, In, Ga 原子が近接する Cu 空孔に移動するときの活性化エネルギー(ΔE_m)を示す。図 1(a)に示すように、Cu(In,Ga)Se_2 における移動の活性化エネルギーΔE_m は、いずれの Ga/(Ga+In)比においても、Cu が最も小さく、Cu→In→Ga という順番に大きくなる。この結果は三段階法を用いた CIGSe 膜作製時の Cu 拡散が最も速く、Ga の拡散速度が In と比較して非常に遅いことと一致する傾向である。また、図 1(b)に示すように、(Cu,Ag)$InSe_2$ 中の Ag 原子の近接する Cu 空孔への移動の活性化エネルギーΔE_m は、Cu 原子の近接する Cu 空孔への移動の活性化エネルギーΔE_m よりも小さい。また、(Cu,Ag)$InSe_2$ 中の Cu や In 原子の ΔE_m も、Ag/(Ag+Cu)比の増加とともに小さくなる傾向があることがわかる。このことは(Cu,Ag)$InSe_2$ 中では Ag だけではなく他の元素も拡散しやすく、CIGSe 膜の粒径が大きく成長することを裏付けている。

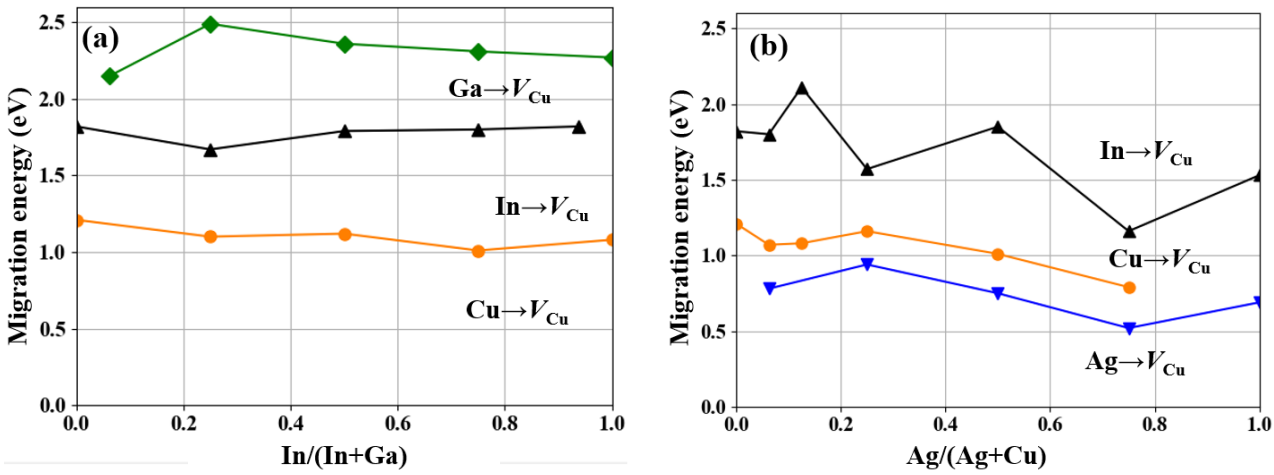

図 1　DFT 計算で求めた(a) Cu(In,Ga)Se_2 および(b) (Cu,Ag)$InSe_2$ 中の原子移動の活性化エネルギー(ΔE_m)

[1] L. Chen, J. Lee, and W.N. Shafarman, IEEE J. Photovolt. **4**, 447 (2014).
[2] M. Edoff *et al.*, IEEE J. Photovolt. **7**, 1789 (2017).
[3] S. Nakamura, T. Maeda, and T. Wada, Jpn. J. Appl. Phys. **52**, 04CR01(2013).
[4] S. Nakamura, T. Maeda, and T. Wada, Phys. Status Solidi A **210**, 1317 (2013).

© 2020年 応用物理学会