低温 XAFS を用いた Cu(In,Ga)Se_2 中の化学結合の評価

Studies on chemical bonds in Cu(In,Ga)Se_2 by low-temperature XAFS

龍谷大理工 [1]，首都大理 [2]，○別府 孝介 [1]，山添 誠司 [2]，和田 隆博 [1]

Ryukoku Univ. [1], Tokyo Metropolitan Univ. [2], ○Kosuke Beppu[1], Seiji Yamazoe[2], Takahiro Wada[1]

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

【緒言】 三段階法で形成した Cu(In,Ga)Se_2(CIGSe)薄膜には深さ方向に Ga/(Ga+In)比が変化することが知られている. このような CIGSe 膜中の元素分布には、各元素の拡散の違いが関係している. しかし，各元素の特性（拡散や欠陥形成）と関係している CIGSe 中の Cu-Se, In-Se, Ga-Se の化学結合の違いについては、ほとんど実験的に評価されてこなかった．そこで本研究では低温 XAFS を利用して Cu(In,Ga)Se_2 の各元素の化学結合の特性について評価を行った.

【実験方法】 Cu(In,Ga)Se_2 は Cu, In, Ga, Se の元素粉末を所定の比率で配合し，遊星ボールミルを用いて N_2 雰囲気・800 rpm で 30 min 混合・粉砕した後， N_2 ガス中で 600 °C，30 min 焼成することで合成した．Cu(In,Ga)Se_2 の各化学結合を Einstein モデル（N 個の独立な 3 次元調和振動子とみなし、しかも全てが同じ角振動数 ω を持つ）とみなし，各結合の Einstein 温度を求め，比較することで各結合の硬さ(バネ定数 k に相当する)の比較を行った．Einstein 温度は EXAFS のカーブフィッティングより見積もった各結合の Debye-Wallar 因子の温度依存性より算出した. 但し, Einstein 温度は角振動数 ω に比例し，角振動数 ω は$(k/\mu)^{1/2}$ に相当する(k:バネ定数, μ:換算質量).

【結果と考察】 Debye-Wallar 因子の温度依存性より算出した各結合の Einstein 温度の組成依存性を Fig. 1 に示す．$CuInSe_2$ 中の Cu-Se 結合が最も Einstein 温度が低く，CIGSe 試料中の Ga 量が増加すると高くなる傾向が見られた．In-Se 結合の Einstein 温度は Ga/(In+Ga)によらずほぼ一定であり，Ga-Se 結合の Einstein 温度は Cu-Se 結合と同様に Ga 量が増加すると高くなった．また，Cu-Se < In-Se < Ga-Se の順で Einstein 温度は高くなることが認められた．このことは、Cu-Se → In-Se → Ga-Se の順で化学結合が強くなる(バネ定数 k が大きくなる)ことを示唆している。また、この傾向は DFT 計算により得られた各元素の拡散の活性化エネルギーの傾向と一致している [1,2]．つまり，これらの結果は Einstein 温度を用いた CIGSe 中の化学結合の特性評価が，元素拡散の起こりやすさの指標としても利用できることを示唆している.

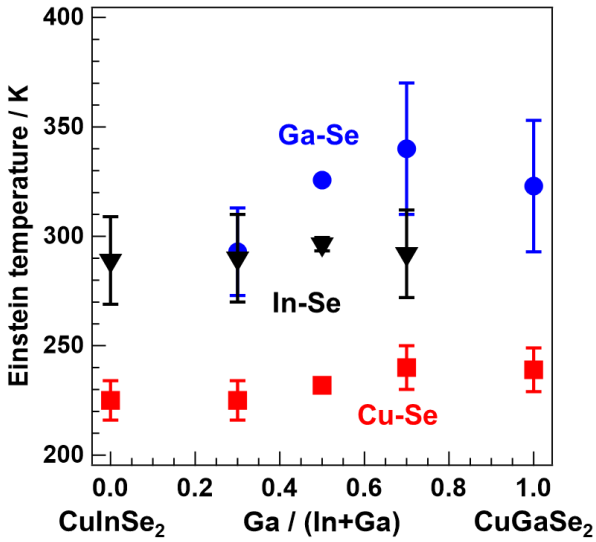

Fig. 1 Einstein temperatures of Cu-Se, In-Se, and Ga-Se bonds in Cu(In,Ga)Se_2.

[1] S. Nakamura et al., Jpn. J. Appl. Phys., 52, 04CR01 (2013).

[2] S. Nakamura et al., Phys. Status Solidi A, 210, 1317 (2013).

© 2020年 応用物理学会