

低温 XAFS を用いた Ag(In,Ga)Se₂ 中の化学結合の評価

Analysis of chemical bonds in Ag(In,Ga)Se₂ studied by low-temperature XAFS

龍谷大先端理工 °別府 孝介, 岸野 裕貴, 和田 隆博

Ryukoku Univ., °Kosuke Beppu¹, Hiroki Kishino, Takahiro Wada

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

【緒言】 Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS)は高効率化合物薄膜太陽電池材料の1つとして、注目されている。近年では CIGS の Cu の一部を Ag に置き換えた(Cu,Ag)(In,Ga)Se₂ (CAIGS)系材料が着目されており、20%を超える変換効率も報告されている[1]。CAIGS 膜では、Ag が膜に均一に分布し、結晶粒径が大きくなることが知られている[2]。我々は低温 XAFS を用いた CIGS 中の各結合の硬さ(柔らかさ: 振動の励起しやすさ)が、化合物中での各原子の拡散のしやすさと関係していることを見出している[3]。そこで本研究では CIGS 中の結合の柔軟性に対する Ag の固溶効果を調べるために、低温 XAFS を用いて Ag(In,Ga)Se₂ (AIGS)中の各結合の Einstein 温度を評価した。

【実験方法】 AIGS はメカノケミカルプロセスを用いて合成した。合成した試料は粉末 X 線回折により目的の化合物ができていることを確認した。XAFS 測定は SPring-8 BL01B1 にて Ag, In, Ga-K 殻の測定を透過法で行った。測定時の温度調節はクライオスタットを用いて行い、10~300 K の温度範囲において測定を行った。EXAFS のカーブフィッティングにより得られた AIGS 中の各結合の Debye-Waller 因子の温度依存性から Einstein 温度を求め、それらを比較することで各結合の柔軟性を評価した。

【結果と考察】 Debye-Waller 因子の温度依存性より算出した AIGS 中の各結合の Einstein 温度の Ga/(Ga+In) [GGI]比依存性を Fig. 1 に示す。いずれの結合も GGI 比の影響はほとんどなく、Ag-Se → In-Se → Ga-Se の順で Einstein 温度が高くなる。このことは、Ag-Se → In-Se → Ga-Se の順で結合の振動子が励起しにくく、硬くなることを示している。つまり、Ag, In, Ga の順で元素拡散が起こりにくくなることを示している。また、AIGS と CIGS 中の結合の硬さを比較すると、In-Se および Ga-Se 結合の硬さはほとんど変わらないが、Ag-Se 結合の硬さは Cu-Se 結合よりも軟らかいことが認められた。この結果は Ag が AIGS 結晶中で拡散しやすいことを示唆しており、CAIGS 膜において Ag が均一に分布していた事実を矛盾なく説明している。講演では Einstein 温度を決定するパラメータについても解説する予定である。

[1] M. Edoff, *et al.*, IEEE J. Photovolt. 7, 1789 (2017).

[2] N. Valdes, *et al.*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 195, 155 (2019).

[2] K. Beppu *et al.*, 23th Japan XAFS conference proceedings, O3-1 (2020).

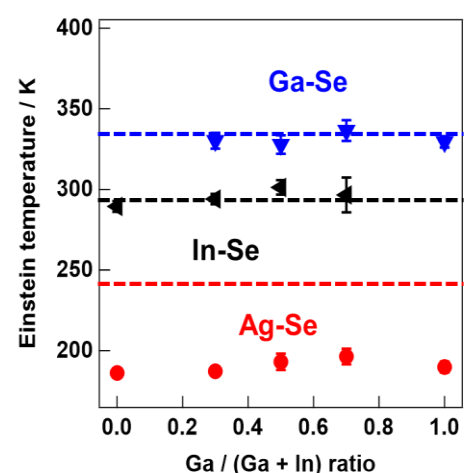


Fig. 1 Einstein temperatures of Ag-Se, In-Se, and Ga-Se bonds in AIGS. Dot lines show average of Einstein temperatures of Cu-Se (red), In-Se (black), and Ga-Se (blue) bonds in CIGS.