

(Cu,Ag)(Ga,In)Se₂ 系太陽電池材料の禁制帯幅と電子状態Band gap energy and electronic structure of (Cu,Ag)(Ga,In)Se₂ system

龍谷大先端理工 °矢野 玲奈, 前田 毅, 和田 隆博

Ryukoku Univ., °Reina Yano¹, Tsuyoshi Maeda, Takahiro Wada

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

【緒言】 Cu(Ga,In)(S,Se)₂ (CIGSSe)系化合物半導体は高い光吸収係数を有し、薄膜化が可能という特徴を持つことから薄膜太陽電池材料として広く用いられている。CIGSSe 系太陽電池の最高変換効率は 23.35%で、微量の Ag が含まれている[1]。スウェーデンでは Cu(Ga,In)Se₂ の Cu の一部を Ag で置換した(Cu,Ag)(Ga,In)Se₂ 系太陽電池に関する研究が活発に行われている[2]。最近私たちは、CIGSSe 系固溶体の電子構造の組成依存性について報告した[3]。本報告では、(Cu,Ag)(Ga,In)Se₂ 系固溶体の禁制帯幅や電子構造の組成依存性について報告する。

【実験方法】 (Cu_{1-y}Ag_y)(Ga_xIn_{1-x})Se₂ (x = 0.0, 0.1, ..., 0.9, 1.0)(y = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0)の所定比になるように元素粉末を秤量し、フリッチュ製遊星ボールミル PL-7 を用いて N₂ ガス雰囲気中・800 rpm の条件で 20 分間粉碎混合を行った。得られた粉末を N₂ ガス雰囲気中・550 °C で 30 分間焼成した。相の同定と結晶構造解析は X 線回折(XRD)で行い、禁制帯幅は拡散反射スペクトルから決定した。光電子収量分光法によりイオン化エネルギーを測定し、真空準位を基準にした価電子帯上端(VBM)の準位を決定し、VBM の準位に禁制帯幅を加えることで伝導帯下端(CBM)の準位を決定した。

【実験結果】 試料のすべての X 線回折ピークはカルコパイライト型構造を基礎に指数付けすることができ、全組成範囲で目的とする固溶体が合成できていることを確認した。拡散反射スペクトルは Ga 量 x の増加とともに短波長側にシフトし、このような拡散反射スペクトルを Tauc プロットすることで禁制帯幅を求めた。この系の禁制帯幅は Ga 量 x の増加とともに広がった。イオン化エネルギー測定から決定した VBM の準位は Ga 量 x が増加してもほとんど変化せず、CBM が上昇することで禁制帯が広がることがわかった。同様な評価を y=0.0, 0.2, 0.6, 0.8, 1.0 の系についても行ったところ、CIGSe の Cu を Ag で置換すると、CBM 準位はほとんど変化せず、VBM が低下することで禁制帯幅が広がることが明らかになった。(Cu_{1-y}Ag_y)(Ga_xIn_{1-x})Se₂ 系試料の VBM と CBM 準位の 3D マップを Fig.1 に示す。

[1] H. Sugimoto *et al.*, Proc. PVSEC-29 (Xi'an, China). pp. 723 (2019).

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

[3] T. Maeda *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 59 SGGF12 (2020).

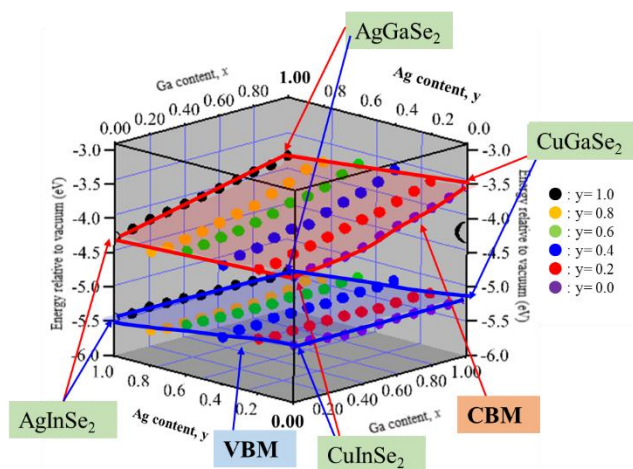


Fig1. (Cu_{1-y}Ag_y)(Ga_xIn_{1-x})Se₂ 系固溶体の VBM と CBM 準位の 3D マップ