

SSDM 2021

米田 涼真

Ryoma YONEDA

物質化学専攻修士課程 2年

1. はじめに

私は、2021年9月6日から9日にオンライン上で開催されたSSDM 2021に参加した。この学会で私は、「Wide bandgap Cu(Al, In)Se₂ system for thin-film tandem solar cells」というタイトルで口頭発表を行った。

2. 研究背景

最近、ソーラーフロンティアは、23.35%という最高の変換効率を備えたCu(In, Ga)(S, Se)₂(CIG-SSe)薄膜太陽電池を報告した^[1]。変換効率をさらに向上させるため近年注目されているのが、多接合型太陽電池である。この多接合型太陽電池において広い禁制帯幅を有するワイドバンドギャップ材料の開発が望まれており、そのためCuInSe₂とCuAlSe₂の固溶体として2.7 eVのE_gを持つワイドバンドギャップ材料が研究されてきた^[2, 3]。Turcらは、Cu(Al, Ga)Se₂システムの電子構造を報告した^[4]。彼らは、Al含有量の増加に伴って価電子帯上端(VBM)の準位が深くなり、伝導帯下端(CBM)が上昇することでバンドギャップエネルギーが広がると報告した。しかし、これは我々の予測と異なる。我々は第一原理計算と分子軌道ダイヤグラムを基礎にしてCuInSe₂の価電子帯(VBM)はCuとSeの反結合軌道、伝導帯(CBM)はInとSeの反結合軌道からなることを示し、InをGaで置換するとVBMの準位がほとんど変化しないで、CBMが上昇することを報告している。本研究では、CuInSe₂のInをAlに置換したCu(Al, In)Se₂系固溶体を合成し、InのAl置換がCuInSe₂の光学特性や電子構造に与える影響について研究した。

3. 実験操作

Cu, In, Al, Seの元素粉末をCu(Al_xIn_{1-x})Se₂の比率で秤量し、遊星ボールミルを用いてN₂中・1000 rpmで5時間混合・粉碎した。得られた混合粉末をN₂中・500℃で30分間焼成を行うことで試料を合成し、粉末X線回折(XRD)よりカルコパイライト相が合成されていることを確認した。得られた粉末の拡散反射スペクトルから禁制帯幅を決定した。そして、光電子収量分光法(PYS)によりイオン化エネルギーを測定し、VBMの準位を決定し、VBMの準位に禁制帯幅を加えることでCBMの準位を決定した。

4. 結果

図1にCu(Al_xIn_{1-x})Se₂系粉末のXRD図形を示す。CuInSe₂のInをAlで置換すると回折ピークが全体に高角側にシフトし固溶が確認できた。また全てのピークは正方晶カルコパイライト型の構造を示した。

また、リートベルト解析より格子定数 a, c はAl固溶量の増加に伴って減少する傾向を示した。

図2にCu(Al_xIn_{1-x})Se₂ [x=0.0, 0.4]の拡散反射スペクトルを示す。拡散反射スペクトルはAl固溶量の増加に伴って短波長側へシフトする傾向を示した。しかし、Alが含まれるx=0.1~1.0において長波長側での吸収が確認された。これはAlが含まれ

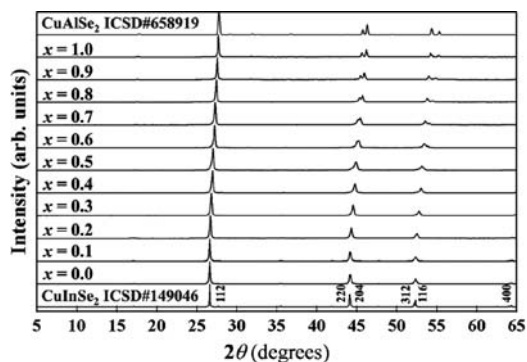


図1 Cu(Al_xIn_{1-x})Se₂のX線回折図形

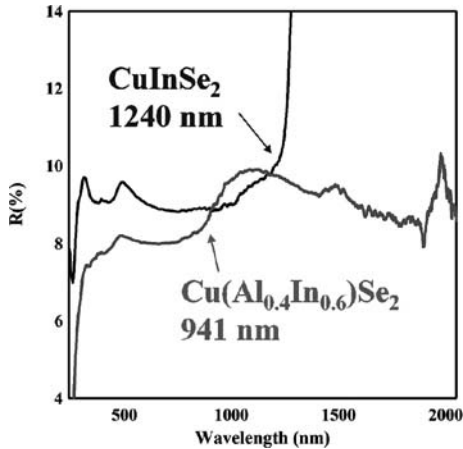


図2 Cu(Al_xIn_{1-x})Se₂の拡散反射スペクトル

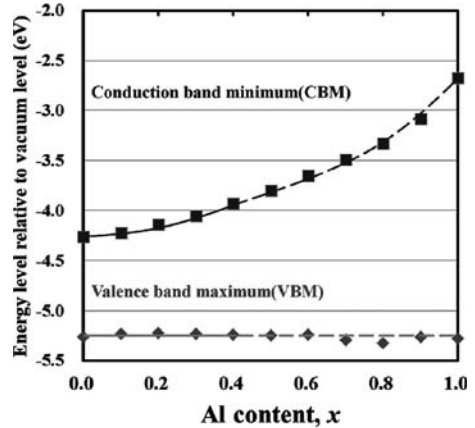


図3 Cu(Al_xIn_{1-x})Se₂系固溶体のVBMとCBMの準位

ること欠陥準位が生成されてしまうためと考えている。

禁制帯幅はCuInSe₂($x=0.0$)の1.00 eVからCuAlSe₂($x=1.0$)の2.61 eVまでAlの固溶量の増加に伴って少しボーイングしながら単調に増大した。

図3にCu(Al_xIn_{1-x})Se₂系固溶体のVBMとCBMの準位を示す。Cu(Al_xIn_{1-x})Se₂のVBMは、Alの固溶量(x)の変化によらずほぼ-5.25 eVで一定の値であった。一方、CBMはCuInSe₂($x=0.0$)の-4.25 eVからCuAlSe₂($x=1.0$)の-2.66 eVまで単調に上昇した。この結果は、私たちが予測した結果と一致しており、Cu(In, Ga)Se₂と同様の挙動であった。過去に報告されていたAlの固溶によってVBMが深くなるという傾向は見られなかった。CuInSe₂のInのAl置換はCu 3dとSe 4pから成るVBMの準位にほとんど変化を与えないで、CBMの上昇はIn 5sとSe 4pの反結合軌道がAl 3sとSe 4pの反結合軌道に変化することで上昇したと考えられる。

5. 学会を通じて

今回の学会は私にとって初の国際学会発表でした。コロナウイルスの影響でオンラインでの開催となりましたが、このような環境下で無事に発表を終えることができ良かったと感じています。今回の学会発表を通して、英語でのコミュニケーションの難しさを体感しました。勉強としての英語ではなく、言語としての英語への理解がまだまだ足りないということを感じました。本学会を通して得たことをもとに、これからも勉学に励みたいと考えています。

最後に、このような貴重な機会を与えてくださり、ご指導していただいた和田隆博教授や研究室の皆様方に深く感謝致します。

参考文献

- [1] M. Nakamura et al., IEEE J. Photovoltaics 9, 1863 (2019).
- [2] S. Marsillac et al., Appl. Phys. Lett. 81, 1350 (2002).
- [3] T. Hayashi et al., SolMat. 93, 922 (2009).
- [4] M. Turcu and U. Rau, Thin Solid Films 431-432, 158 (2003).