

化合物半導体 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ の局所構造解明に関する研究 Study on local structure of $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ compound semiconductors

山添 誠司
Seiji Yamazoe

龍谷大学理工学部
Ryukoku University

高い光変換効率を示す $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS)系化合物半導体の In 近傍の局所構造を解明するために In-L₃ 殻 XANES スペクトルを測定した。Ga を含まない CuInSe_2 (CIS)系材料について Cu/In 比を 1 より小さくした場合、 $0.82 < \text{Cu/In} < 1$ では In 近傍構造はほとんど変化しないが、 $\text{Cu/In} < 0.82$ では対称性の異なる InSe_4 種が複数存在することが明らかとなった。一方、CIS の In サイトに Ga を置換固溶した $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ (CIGS)の場合、3750 eV の吸収ピーク強度は $x = 0.3-0.4$ で最小となり、Ga 固溶量をさらに増やすと 3750 eV の吸収ピークは増大した。この In-L₃ 殻 XANES スペクトルの Ga 固溶量に対する変化は CIGS の単位格子の c/a 比の変化と良い相関関係にあることを見出した。

In-L₃ edge XANES spectra were recorded to determine the local structure of In atom for $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ compounds. In $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$ system, the local structure of In atom hardly changes in the range of $0.82 < \text{Cu/In} < 1$. Further decrease in Cu/In ratio makes some InSe_4 species with different symmetry. In the case of $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ (CIGS), the peak intensity at 3750 eV in the In-L₃ edge XANES spectra became minimum in the range of $x = 0.3-0.4$. We found that the change in the peak intensity at 3750 eV with Ga concentration shows good relationship with c/a ratio of CIGS unit cell.

背景と研究目的： カルコパイライト構造を有する $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ 系化合物半導体は高効率薄膜太陽電池材料の最有力候補として期待されている。太陽電池に用いる CuInSe_2 (CIS)膜の表面には In 過剰組成($\text{Cu/In} < 1$)の Cu-In-Se 系化合物が存在することが示唆されており、この In 過剰の Cu-In-Se 系化合物の結晶構造を明らかにすることは CIS 系薄膜太陽電池を理解する上で非常に重要である。一方、CIS の In サイトに Ga を固溶置換した $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ (CIGS)は Ga 固溶量 x が 0.25 の時に最大変換効率約 20%を示すが、Ga 固溶量をさらに増やすと変換効率は減少し、純粋な CuGaSe_2 では約 10%になる。すでに我々は SPring-8 においてこれら CIGS 系材料に含まれる各元素の K 殻 XASF 測定を行っているが、EXAFS から Cu/In 比や Ga 固溶量を変えることで In 近傍構造が変化することを見出しているが、In-K 殻からは In 近傍の構造変化、特に対称性の変化に関する知見は得られなかった。近年、In-L₃ 殻 XANES から In 近傍の対称性を議論できるといった報告がなされた。¹そこで、本研究では Cu/In 比を変えた CIS 系化合物および Ga の固溶量を種々に変えた CIGS 系化合物の In-L₃ 殻 XANES 測定を行い、Cu/In 比や Ga 固溶量が In 近傍構造

に与える影響について検討を行った。

実験： 測定に用いた試料はメカノケミカルプロセス/焼結法により作製した。 CuInSe_2 , $\text{Cu}_{0.9}\text{InSe}_2$, $\text{Cu}_{0.82}\text{InSe}_2$, $\text{CuIn}_{1.5}\text{Se}_{2.75}$, CuIn_3Se_5 , CuIn_5Se_8 , $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.75, 1.0$)の組成になるように Cu, In, Ga, Se 原料粉末を測りとり、ボールミルで混合した。混合した試料は N_2 雰囲気中で 500 °C で 2 時間焼成して得た。X 線回折により、目的の化合物が合成できていることを確認した。作製した試料について In-L₃ 殻の測定を立命館大学 SR センター BL-10 で行った。Si(220)分光結晶を用いて測定を行い、測定方法は全電子集量法を用いた。得られたスペクトルはリガクの Rex2000 Ver. 2.5.9 を用いて解析した。

結果および考察： Fig. 1 に SPring-8 BL01B1 で測定した CIS 化合物 (CuInSe_2 , $\text{Cu}_{0.9}\text{InSe}_2$, $\text{Cu}_{0.82}\text{InSe}_2$, $\text{CuIn}_{1.5}\text{Se}_{2.75}$, CuIn_3Se_5 , CuIn_5Se_8) の In-K 殻 XANES スペクトルを示す。Cu/In 比が変わっても XANES スペクトルは殆ど変化せず、Cu/In 比による In 近傍構造の変化を確認できなかった。しかし、In-L₃ 殻 XANES では Cu/In 比によりスペクトルが異なることがわかった。Fig. 2 に CIS 化合物および参照試料として ZnIn_2Se_4

の In L_3 殻 XANES スペクトルを示す。CuInSe₂ では 3727(s_1)および 3737eV(s_2)にシヨルダーピークが、3751eV(p_1)にブロードなピークが確認できた。これらの吸収ピークは In $2p$ 軌道から空軌道への電子遷移に相当するものである。Cu/In 比が 1.0 から 0.9 になると (Cu_{0.9}InSe₂) p_1 ピークの強度が僅かに減少した。しかし、 $0.67 \leq \text{Cu/In} \leq 0.9$ では s_1 、 s_2 、および p_1 ピーク強度は変化しなかった。このことは、Cu/In 比が 1.0 以下になると、In 近傍の局所構造が僅かに変化するが、 $0.67 \leq \text{Cu/In} \leq 0.9$ の範囲ではほとんど局所構造が変化しないことを示している。一方、Cu/In 比が 0.67 以下になると、 p_1 ピークが徐々に小さくなり、 s_2 ピークもブロードになった。また、CuIn₅Se₈ の XANES スペクトルは ZnIn₂Se₄ の In L_3 殻 XANES スペクトルと一致した。ZnIn₂Se₄ は欠陥スタナイト構造であることがわかっており、対称性の異なる 2 種類以上の四配位 InSe₄ 種が存在することが知られている。XANES スペクトルが一致したことから、CuIn₃Se₅ 及び CuIn₅Se₈ には対称性の異なる複数の InSe₄ 種が存在することが予想された。In- L_3 殻 XANES で得られた結果は、In-K 殻 EXAFS の解析結果と一致した。

Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂(CIGS)の In- L_3 殻 XANES スペクトルを Fig. 3 に示す。Ga 固溶量が増加するに

従い、 p_1 ピーク強度が減少し、 $x = 0.3-0.4$ で強度が最も小さくなった。Ga 固溶量が増加すると p_1 のピーク強度は徐々に増加した。X 線回折の結果から、CIS の単位格子の c/a 比は 2 よりも小さいが、Ga 固溶量が増えるに従い c/a 比が大きくなり、 $x = 0.3$ 近傍で $c/a = 2$ となることがわかっている。さらに固溶量を増加させると c/a 比が 2 よりも大きくなる。In- L_3 殻 XANES の変化はこの単位格子の変化と一致した。このことから、Ga 固溶による In 近傍構造の変化が CIGS の単位格子の変化に大きく影響を与えていることが示唆された。

今後の課題： In- L_3 殻 XANES に見られる吸収ピークと局所構造との関係を明らかにすること

論文発表状況・特許状況

[1] 山添誠司、前田毅、和田隆博、第 57 回応用物理学関係連合講演会（口頭発表）。

参考文献

1) J. T-Thienprasert, J. Nukeaw, A. Sungthong, S. Porntheeraphat, S. Singkarat, D. Onkaw, S. Rujirawat, and S. Limpijumng, Appl. Phys. Lett., **93**, 051903 (2008).

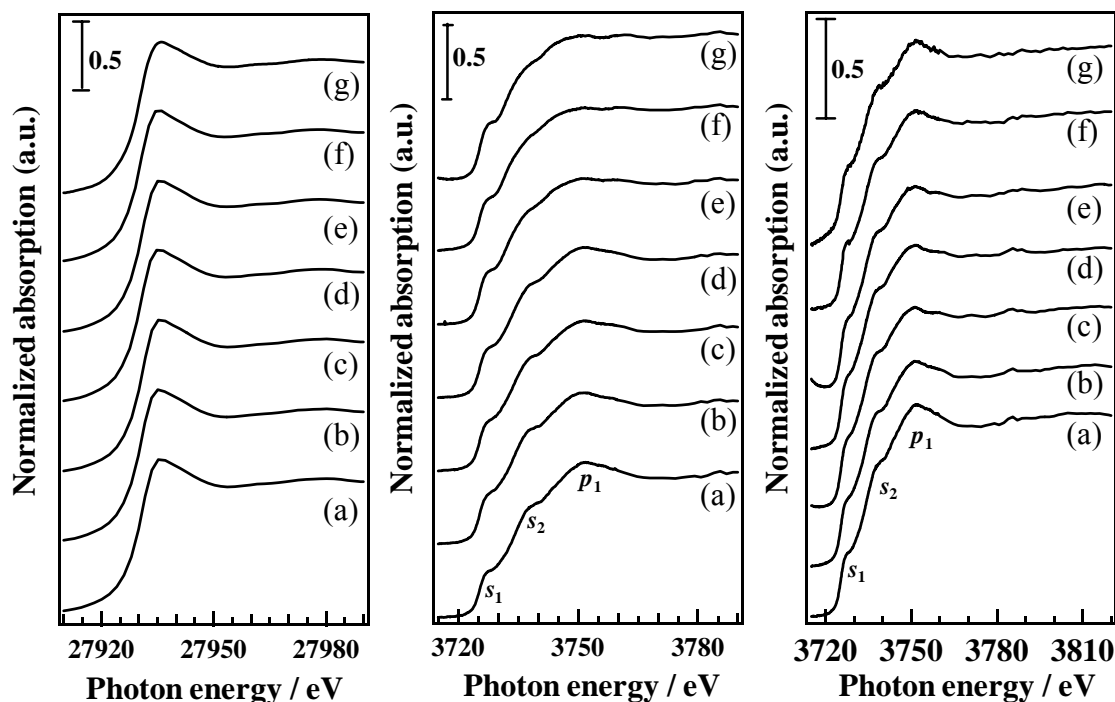


Fig. 1 In-K edge XANES spectra of (a) CuInSe₂, (b) Cu_{0.9}InSe_{1.95}, (c) Cu_{0.82}InSe_{1.91}, (d) Cu₂In₃Se_{5.5}, (e) CuIn₃Se₅, (f) CuIn₅Se₈, and (g) ZnIn₂Se₄.

Fig. 2 In- L_3 edge XANES spectra of (a) CuInSe₂, (b) Cu_{0.9}InSe_{1.95}, (c) Cu_{0.82}InSe_{1.91}, (d) Cu₂In₃Se_{5.5}, (e) CuIn₃Se₅, (f) CuIn₅Se₈, and (g) ZnIn₂Se₄.

Fig. 3 In- L_3 edge XANES spectra of (a) CuInSe₂, (b) CuIn_{0.9}Ga_{0.1}Se₂, (c) CuIn_{0.8}Ga_{0.2}Se₂, (d) CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂, (e) CuIn_{0.6}Ga_{0.4}Se₂, (f) CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Se₂, and (g) CuIn_{0.25}Ga_{0.75}Se₂.