

第一原理計算を用いた CIS および CZTS 系化合物の材料設計

Material design of CIS and CZTS based photovoltaic compounds by first-principles calculations

龍谷大理工, °前田 毅、川端淳仁、和田 隆博

Ryukoku University, °Tsuyoshi Maeda, Atsuhito Kawabata, Takahiro Wada

E-mail: tmaeda@ad.ryukoku.ac.jp

CuInSe₂(CIS)系化合物は直接遷移型の半導体で 10^4 - 10^5 cm の高い光吸収係数を持つため、Cu(In,Ga)Se₂(CIGS)薄膜太陽電池で高効率を得られる。最近では ZSW により 20.8%の変換効率が発表された。しかし、CIGS は希少金属の In や Ga を構成元素として含むため、今後の生産量の増大に資源的な制約が懸念される。近年では、In を Zn と Sn で置き換えた Cu₂ZnSnS₄(CZTS)系化合物が、レアメタルフリー化合物太陽電池材料として活発に研究されている。CZTS と CZTSe は共に直接遷移型の化合物半導体であり、高い光吸収係数(10^4 cm⁻¹)を有する。CIS→ CZTS というように多元化することで、結晶構造、電子構造、格子欠陥の種類が多様化し、複雑になる。これまでに CZTS の結晶構造の安定性や電子構造、格子欠陥に関する第一原理計算が行われてきた。特に格子欠陥に関する研究では、CZTS では浅いアクセプター準位を形成する V_{Cu}が CIS と比較して形成しにくく、深い準位を形成する Cu_{Zn}が形成しやすいと予測されている。CZTS 太陽電池の変換効率も 12.6%まで向上してきたが、まだ CIGS 太陽電池と比較してかなり低い。そのため、CZTS の CIS との違いを明らかにするためのさらなる基礎研究が求められている。

我々は CIS および CuGaSe₂ 中の構成元素 Cu, In および Ga の原子拡散の活性化エネルギーを第一原理計算で評価した[1]。CIGS では Ga 拡散の活性化エネルギーが In 拡散と比較して大きく、三段階法では In と Ga の拡散速度の違いが生じることで CIGS 光吸収層にダブルグレーデッドのバンドプロファイルが形成されることを説明した。CIS との違いを明らかにするため、CZTS と CZTSe についても構成元素の Cu, Zn および Sn の拡散の活性化エネルギーを算出した[2]。CZTS と CZTSe では Cu 拡散の活性化エネルギーはそれぞれ 1.12 eV, 0.97 eV であり、CIS の 1.06 eV と同程度である。Zn 拡散の活性化エネルギーは 1.35eV および 1.15eV であり、Cu 拡散と比較して少し大きい。CIS 中の In 拡散の活性化エネルギーの 1.70eV と比較してかなり小さい。Sn 拡散の活性化エネルギーは CZTS で 2.94eV および CZTSe で 2.50 eV とかなり大きい。このため、CZTS や CZTSe では Cu は CIS と同程度拡散し易く、Zn もある程度拡散することが予測される。最近では CIS や CZTS 中の Cd や Zn および Na の置換エネルギーやそれら元素の拡散の活性化エネルギーについても研究をしている。CIS 中の Na_{Cu}の置換のエネルギーは 0.40 eV であり、Na_{In}⁻²の置換のエネルギー1.23eV と比較して小さい。CZTSe や CZTS では Na_{Cu}の置換のエネルギーはそれぞれ 0.61, 0.64eV であり、CIS と比較して大きい。講演では、これまで研究してきた CIS と CZTS の電子構造、格子欠陥、元素置換および原子拡散を中心に紹介する。

[1] S. Nakamura, T. Maeda, and T. Wada, Jpn. J. Appl. Phys. **52**, 04CR01(2013).

[2] T. Maeda, S. Nakamura, and T. Wada, Proc. 28th EU PVSEC, pp. 2366-2369 (2013).