分光感度スペクトル解析による Cu₂ZnSn(S,Se)₄太陽電池の キャリヤ収集長評価 Characterization of carrier collection length in Cu₂ZnSn(S,Se)₄ solar cells based on quantum-efficiency spectral analysis 岐阜大学 電気電子・情報工学科¹, 産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター² ⁰中根 章裕¹, 反保 衆志², 金 江玟², 柴田 肇², 藤原 裕之¹ Gifu University¹, AIST² [°]A. Nakane¹, H. Tampo², Kang Min Kim², H. Shibata² and H. Fujiwara¹

【はじめに】Cu₂ZnSn(S,Se)₄系半導体は、希少元素を含まない薄膜太陽電池材料として期待されているが、現状では変換効率が 13%程度 ¹⁾と低い欠点がある。特にこれまでに、S 組成の異なるCu₂ZnSnSe₄(CZTSe)、Cu₂ZnSnS₄(CZTS)および CZTSSe が検討されてきたが、それぞれの半導体層における再結合損失は、あまり分かっていない。そこで本研究では、我々がこれまでに確立した分光感度シミュレーション法(e-ARC 法)を適用し^{2,3)}、これまでに一般の学術誌に報告されている様々な Cu₂ZnSn(S,Se)₄系太陽電池の外部量子効率(EQE)スペクトルから光吸収層内のキャリア収集長 $L_{\rm C}$ を決定し、Cu₂ZnSn(S,Se)₄太陽電池特性に対する $L_{\rm C}$ の影響を明らかにした。

【解析方法】分光感度の計算には、(i) ラフネスによる光散乱の影響を考慮し、平坦な光学モデル より得た計算結果に反射防止条件(ARC)を適用する計算法を使用し(ARC法)⁴、(ii)再結合損失の解 析には、光吸収層内におけるキャリヤ収集効率を $H(\lambda) = 1 - \exp[-\alpha(\lambda)L_C]$ によりモデル化した方法 (e-ARC法)^{2,3)}を利用した。ここで $\alpha(\lambda)$ は、波長 λ に対する光吸収層の吸収係数である。CZTSeの光 学定数には、我々の報告値を使用し⁵、CZTSには、他文献の値⁶を用いた。また、CZTSSe合金の 光学定数は、CZTSeおよびCZTSの誘電関数にエネルギーシフトモデルを適用して計算を行った²⁾。 【結果】図1は、これまでに報告されているCZTSe, CZTSおよびCZTSSe太陽電池のEQEスペクト ルから算出したLcに対する(a)短絡電流密度(Jsc)および(b)開放電圧(Voc)の変化を示している。また、 図1(a)の実線は、ZnO:Al (350 nm)/ZnO (50 nm)/CdS (70 nm)/光吸収層 (2 µm)/MoSe(S)2 (150 nm)/Mo 構造を仮定した時のシミュレーション結果を示しており、特に光吸収層のバンドギャップを1.04 eV(CZTSe), 1.08 eV(CZTSSe)および1.46 eV(CZTS)としている。図1(a)に示すように、CZTSeと CZTSSeのJscは、Lcの変化に対してほぼ同等であるが、CZTSのLcは低く、再結合損失によるJsc低 下が顕著である。またV_{oc}は、材料のバンドギャップ低下により徐々に減少するが、CZTSe太陽電 池のV_{oc}はLcに依存せず、界面付近での再結合によりV_{oc}が制限されていることが示唆された。一方、 CZTSのV_{oc}は、L_cに対して大きく増加し、CZTS太陽電池ではバルク内再結合によりV_{oc}が決定され ている。結果として、e-ARC法を用いることにより、ほぼ全てのCu2ZnSn(S.Se)4系太陽電池の解析 が可能であることが明らかとなり、e-ARC法の有用性が極めて高いことが確認された。 1) Kim et al. Adv. Mater. 26, 44 (2014). 2) Nakane et al. arXiv:1604.04491 (2016), 3) 中根他: 第76回応用 物理学会秋季学術講演会15a-2M-8 (2015). 4) Hara et al., Phys. Rev. Applied 2, 034012 (2014).



Fig. 1. (a) J_{sc} and (b) V_{oc} of reported CZTSe, CZTS and CZTSSe solar cells as a function of L_C deduced from the EQE analyses using the e-ARC method. The solid lines indicate the simulated results.