

第一原理計算を用いた Cu(In,Ga)Se₂ 及び Cu₂ZnSn(S,Se)₄ 太陽電池の光吸収層/Mo 電極界面の安定性の評価



First principles studies on interfaces between absorber and Mo back contact layers in Cu(In,Ga)Se₂ and Cu₂ZnSn(S,Se)₄ solar cells

龍谷大理工 ○(PC)繁實 章夫, 和田 隆博

Ryukoku Univ. ○(PC) Akio Shigemi, Takahiro Wada

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

【緒言】 Cu(In,Ga)Se₂(CIGS)系薄膜太陽電池の裏面電極には Mo が使用される。CIGS 光吸収層と Mo 電極の界面には MoSe₂ が生成する[1]。MoSe₂ 層の生成は CIGS/Mo 界面の密着性や電気特性を改善する[1]。本研究では、分子間力(van der Waal's: vdW 力)を考慮した第一原理計算を用いて CIGS と参照物質の生成エンタルピーを求め、CIGS/Mo 界面の安定性を評価した。

【計算】 第一原理計算プログラムは、密度汎関数論に基づく MedeA-VASP5.3 を用いた。MoSe₂ 等の構造最適化の計算では、分子間力を取り込んだ DFT-D2 法を用いた。

【結果】 CuInSe₂(CISe)が Mo との反応により化学反応式 $6\text{CuInSe}_2 + \text{Mo} \rightleftharpoons 3\text{Cu}_2\text{Se} + \text{In}_6\text{Se}_7 + \text{MoSe}_2$ にしたがって分解すると想定される。この反応エンタルピー : ΔH_{react} は、式中の化合物の生成エンタルピーを用いると、 $\Delta H_{\text{react}} = [1/2H_f(\text{Cu}_2\text{Se}) + 1/6H_f(\text{In}_6\text{Se}_7) + 1/6H_f(\text{MoSe}_2)] - [H_f(\text{CuInSe}_2) + 1/6H_f(\text{Mo})]$ と表される。Fig. 1(a)に生成系 : CISe+Mo と反応系 : Cu₂Se+In₆Se₇+MoSe₂ の計算で求めたエンタルピーの関係を示す。 $\Delta H_{\text{react}}(\text{CISe}) = +28\text{kJ/mol}$ より、CISe+Mo 相が安定であることがわかる。CISe は Mo と接触してもほとんど分解しないと考えられ、MoSe₂ 層が生成しても厚くならないと推定される。CISe と同様に Cu₂ZnSnSe₄(CZTSe)についても研究した。CZTSe の場合の化学反応式は、 $2\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4 + \text{Mo} \rightleftharpoons 2\text{Cu}_2\text{Se} + 2\text{ZnSe} + 2\text{SnSe} + \text{MoSe}_2$ である。 $\Delta H_{\text{react}} = [H_f(\text{Cu}_2\text{Se}) + H_f(\text{ZnSe}) + H_f(\text{SnSe}) + 1/2[H_f(\text{MoSe}_2)] - [H_f(\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4) + 1/2H_f(\text{Mo})]$ である。Fig. 1(b)に CZTSe の場合の生成系と反応系のエンタルピーの関係を示す。反応エンタルピーは $\Delta H_{\text{react}}(\text{CZTSe}) = -11\text{kJ/mol}$ で負の値になるので、CZTSe は Mo と接触すると容易に分解して MoSe₂ が生成すると考えられる。このことから CZTSe 太陽電池の場合には MoSe₂ の生成を抑制する対策が必要であると推定される。

[1] T. Wada, N. Kohara, S. Nishiwaki, and T. Negami, Thin Solid Films **387**, 118-122 (2001).

謝辞 : 本研究は NEDO の支援により実施されたものである。関係各位に感謝する。

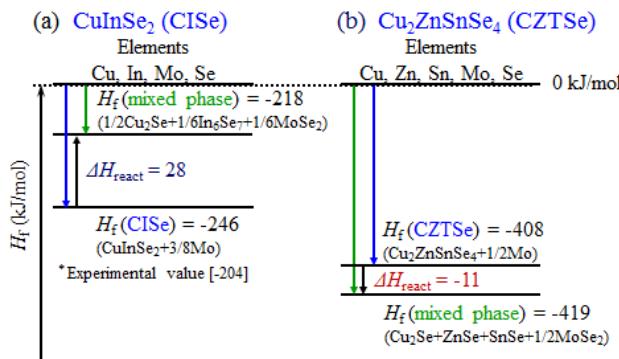


Fig. 1. Formation enthalpies of CISe + Mo and mixed phase (a) and CZTSe + Mo and mixed phase (b).