

Cu₂ZnSnS₄ 薄膜太陽電池・光電極への Ag 添加効果

Impact of Incorporation of Silver in Crystal Lattice of the Cu₂ZnSnS₄ Thin Film on its Photovoltaic and Photoelectrochemical Performances

甲南大理工¹, 大阪大太陽エネ研², 立命館大理工³ ○(M1)川口 誉人¹, (D)Thi Hiep Nguyen², 原田隆史², 中西周次², Jakapan Chantana³, 峰元高志³, 池田茂¹

Konan Univ.¹, Osaka Univ.², Ritsumeikan Univ.³, ○Takato Kawaguchi¹, Thi Hiep Nguyen², Takashi Harada², Shuji Nakanishi², Jakapan Chantana³, Takashi Minemoto³, Shigeru Ikeda¹

E-mail: m1722004@s.konan-u.ac.jp

【はじめに】Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) 化合物半導体は、薄膜太陽電池の新たな光吸収材料[1,2]や光カソードとして利用した光電気化学的な水分解や二酸化炭素還元反応への応用も提案されている[3,4]。我々は、水溶性の原料溶液を加熱基板上に噴霧して製膜する低コストな手法であるスプレー熱分解法により、太陽電池や光電極として高い機能を有する CZTS 薄膜を実証してきた[5]。ここでは、Ag を添加した CZTS 薄膜 (ACZTS) について構造と機能を検討した。

【結果と考察】ACZTS 薄膜の XRD 測定における回折線の低角度シフト等から、添加した Ag が CZTS の Cu サイトの一部を置換して結晶中に取り込まれていることが示唆された。また、SEM 観察からは、Ag の添加によって結晶粒径が大きくなることが確認された一方、Ag の添加量が多くなる (Ag/(Ag+Cu)=0.1 程度) と、グレインの緻密性の低下と孔の形成がみられた。

薄膜の太陽電池特性および光電気化学特性は、Ag 添加による顕著な向上がみられた。太陽電池特性については、変換効率で最大 2.4 ポイント向上し(Fig.1)、光電気化学においても、光電流の立ち上がり電位を比較すると、Ag 添加による顕著な正電位側へのシフトがみられた。特に高機能性を示した Ag 添加量が Ag/(Ag+Cu)比で 0.02 の試料では、無添加の CZTS に比べてキャリア濃度が大きく減少しており、欠陥準位が低減されていると考えられた。最近の理論計算によれば、CZTS に最も形成され易く、比較的深いアプセプター欠陥である Cu_{Zn} 欠陥の形成を Ag が抑制する効果があることが予想されており[6]、この結果は、そのような予測を支持するものと考えられる。また、XPS 測定と外部量子収率スペクトルから求めたバンドギャップから推測される CdS n 型表面修飾層とのバンド接続も Ag の添加によって改善される傾向にあることが明らかになった。

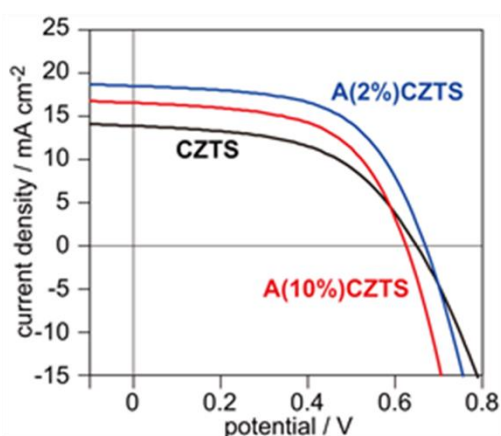


Fig. 1 J-V curves of CZTS- and ACZTS-based devices under illumination (AM1.5G)

【参考文献】1) H. Katagiri et al., *Thin Solid Films* 2009, 517, 2455. 2) X. Hao et al., *Adv. Energy Mater.* 2016, 6, 1600046. 3) T. Ohno et al., *RSC Adv.* 2016, 6, 112594. 4) A. Kudo et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 604. 5) S. Ikeda et al., *Adv. Energy Mater.* 2014, 4, 1301381; *ChemSusChem* 2016, 9, 2414; *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 13691. 6) S. H. Wei et al., *Adv. Mater.* 2013, 25, 1522.