分光感度計算による $Cu_2Zn(Sn,Ge)Se_4$ 系半導体の再結合損失解析：Ge 導入によるキャリア収集長の低下

Analysis of the recombination losses in $Cu_2Zn(Sn,Ge)Se_4$-based semiconducters by quantum efficiency calculation: Reduction of carrier collection length by Ge incorporation

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]
○西垣　之徳 [1], 反保　衆志 [2], 藤本　祥平 [1], 金　信浩 [2], 柴田　肇 [2], 藤原　裕之 [1]
Gifu University [1], AIST [2]
°Y. Nishigaki[1], H. Tampo[2], S. Fujimoto[1], S. Kim[2], H. Shibata[2], and H. Fujiwara[1]
E-mail: fujiwara@gifu-u.ac.jp

【はじめに】$Cu_2Zn(Sn,Ge)Se_4$ (CZTGSe)半導体は、Ge 組成を変化させることによりバンドギャップ(E_g)を 0.91~1.39 eV まで制御可能であり、新しい太陽電池材料として近年注目されている。特に、Ge 組成 20 at.%程度においては、CZTSe と同程度の変換効率 12.3 % [1)]が得られている。しかし、CZTGSe 系太陽電池の変換効率はいまだに低く、大きな改善が望まれている。そこで本研究では、これらの太陽電池における変換効率の低下要因を明らかにするため、まず CZGSe, CZTSe および CZTGSe それぞれの材料の裾準位を明らかにした。次にそれぞれのデバイスの分光感度解析を行うことによりデバイス内の再結合損失およびキャリア収集長(L_C)を評価した。

【実験および解析方法】光学評価用の CZTGSe 系試料は、(Cu, Zn, Sn, Ge, Se)の多元同時蒸着 [1)]により、シリコン基板上に作製した。これらの試料の分光エリプソメトリー解析から吸収スペクトル($\alpha(E)$)を求め、さらにアーバックエネルギー(E_U)を$\alpha(E) \propto \ln(E/E_U)$の関係式より算出した。分光感度の計算には、これまでに我々が確立した e-ARC 法 [2)]を適用した。特にこの方法では、計算に平坦構造を仮定し、さらに反射スペクトルに反射防止条件を適用して計算を行った。再結合評価に関しては、吸収層でのキャリア収集効率を $H(\lambda) = 1 - \exp[-\alpha(\lambda)L_C]$として解析を行った。ここで$\alpha(\lambda)$は波長に対する吸収係数を示している。

【結果】図 1 は様々な太陽電池材料の E_U を E_g に対して示している。図 1 から、Ge を導入した CZTGSe および CZGSe の E_U は 30~40 meV であり、CZTSe および CZTS と比較して値が非常に小さいことが分かる。この結果は、Ge 導入によるカチオンディスオーダーの抑制を示している [3)]。図 2 は、EQE 解析より求めた CZTGSe 系太陽電池の Ge 組成比に対する L_C を示している。図 2 に示す様に、Ge を導入した太陽電池では、再結合損失が大きく、L_C が 1 μm 以下と非常に小さいことが明らかになった。結果として、Ge を導入した太陽電池では、裾準位が少ないという利点はあるものの、バルク内および界面での再結合損失が大きく、これが変換効率を低下させていることが明らかとなった。

1) Kim et al., Appl. Phys. Express **9**, 102301 (2016), 2) Nakane et al., J. Appl. Phys. **120**, 064505 (2016), 3) Nagaya et al., Appl. Phys. Lett. **113**, 093901 (2018).

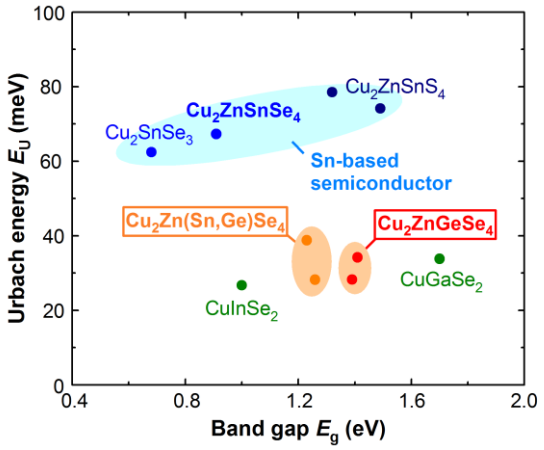

Figure 1. Urbach energy of the various solar cell materials as a function of the band gap [3)].

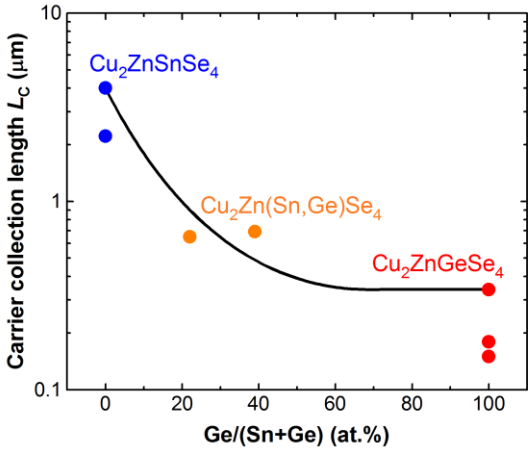

Figure 2. Carrier collection length (L_C) of the $Cu_2Zn(Sn,Ge)Se_4$-based solar cells as a function of the Ge composition ratio.