

CIGS太陽電池における相反定理の実験的な検証

柴田 肇¹、西永 慈郎¹、上川 由紀子¹、鯉田 崇¹、永井 武彦¹、反保 衆志¹、石塚 尚吾¹、
望月 敏光²、山口 真史³

1 産総研 省エネルギー研究部門、2 産総研 再生可能エネルギー研究センター、
3 豊田工業大学

1. はじめに

太陽電池の**相反定理**は、U. Rau, Phys. Rev. **B76**, 085303 (2007) により次式で与えられる。

$$\phi_{em}(E) = EQE(E)\phi_{BB}(E) \exp(qV/kT) \quad (1.1)$$

この定理は、理想的な太陽電池においては成立すると考えられるが、現実に存在する様々な太陽電池の全てにおいて成立するとは限らない。

本研究においては、我々が作製した高効率なCIGS太陽電池について、(1.1)式が定性的・定量的に成立するか否かを実験的に検証した結果を報告する。

2. 実験方法(1)

我々は、 $J_{em}(V)$ を次式で定義する。

$$J_{em}(V) \equiv q \int_0^{\infty} \phi_{em}(E) dE \quad (2.1)$$

最も一般的には、 $J_{em}(V)$ は次式で与えられる。

$$J_{em}(V) = J_{0,em} \exp(qV/nkT) \quad (2.2)$$

我々は、 $J_{0,rad}$ を次式で定義する。

$$J_{0,rad} \equiv q \int_0^{\infty} EQE(E)\phi_{BB}(E) dE \quad (2.3)$$

従って、もし(1.1)式が成立するならば、次式が成立するはずである。

$$J_{0,em} = J_{0,rad} \quad (2.4)$$

$$n = 1 \quad (2.5)$$

EQE(E): 外部量子効率スペクトル
 $\phi_{BB}(E)$: $T = 300K$ の黒体輻射スペクトル
 $\phi_{em}(E)$: EL発光スペクトル
 $\phi_{PL}(E)$: PL発光スペクトル
 $J_{dark}(V)$: 暗状態のJ-V特性
 J_0 : 逆方向飽和電流密度
 $J_{0,rad}$: J_0 の放射限界
 $J_{0,em}$: (2.2)式の前置因子
 n : ダイオード理想因子

2. 実験方法(2)

我々は、CIGS太陽電池を用いて、以下の(1)-(4)を遂行した。

- (1) EQE(E)を測定し、(2.3)式により $J_{0,rad}$ を算出する。
- (2) EL発光強度の絶対値を測定し、 $J_{em}(V)$ を求める。
- (3) 得られた $J_{em}(V)$ に(2.2)式をフィッティングして、 $J_{0,em}$ と n の値を決定する。
- (4) $J_{0,rad}$ と $J_{0,em}$ の値を比較し、両者が一致するか否かを確認する。

太陽電池のLEDとしての量子効率 $Q_{LED}(V)$ は、次式で与えられる。

$$Q_{LED}(V_{OC}) \equiv J_{em}(V_{OC})/J_{dark}(V) \quad (2.6)$$

更に我々は、ERE (external radiative efficiency)を次式で定義する。

$$ERE \equiv Q_{LED}(V_{OC}) = J_{em}(V_{OC})/J_{dark}(V_{OC}) \quad (2.7)$$

2. 実験方法(3)

$J_{dark}(V_{OC}) = J_{SC}$ であると仮定すると、次式を得る。

$$ERE = J_{em}(V_{OC})/J_{SC} \quad (2.8)$$

$J_{rad}(V)$ は、次式で与えられる。

$$J_{rad}(V) = J_{0,rad} \exp(qV/kT) \quad (2.9)$$

ERE*を、次式で定義する。

$$ERE^* \equiv J_{rad}(V_{OC})/J_{SC} \quad (2.10)$$

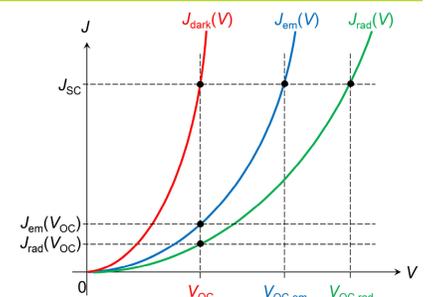


Fig. 1 本研究で定義した $J_{em}(V)$ 、 $J_{rad}(V)$ 、 $J_{dark}(V)$ の模式図

3. 実験結果と考察(1)

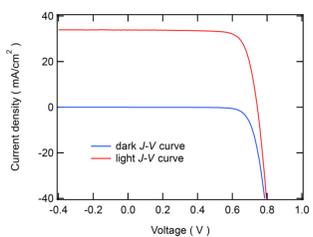


Fig. 2 本研究で用いたCIGS太陽電池の、暗状態(青色)と明状態(赤色)のJ-V特性

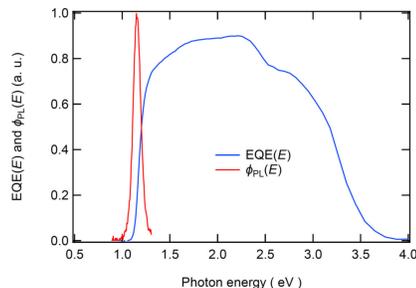


Fig. 3 本研究で用いたCIGS太陽電池の、EQE(E)スペクトル(青色)とPL発光スペクトル $\phi_{PL}(E)$

η (%)	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	R_{in} (Ω cm ²)	R_{sh} (Ω cm ²)	J_0 (mA/cm ²)	n
19.5	0.74	33.9	0.77	1.2×10^4	0.69	1.50×10^{-8}	1.35

3. 実験結果と考察(2)

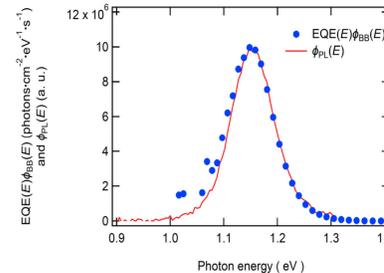


Fig. 4 青色の点はFig. 3に示されたEQE(E)を用いて算出されたEQE(E) $\phi_{BB}(E)$ であり、赤色の曲線はFig. 3に示されたPL発光 $\phi_{PL}(E)$ である。

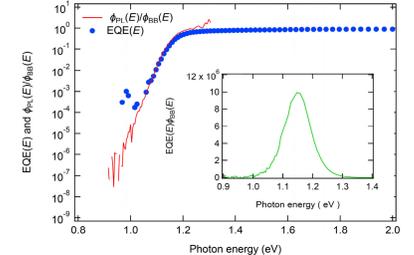


Fig. 5 赤色の曲線は $\phi_{PL}(E)\phi_{BB}(E)$ であるが、適当な比例係数が乗じられている。青色の曲線はFig. 3に示されたEQE(E)である。挿入図はEQE(E) $\phi_{BB}(E)$ であるが、EQE(E)は赤色の曲線で低エネルギー側に外挿されている。

3. 実験結果と考察(3)

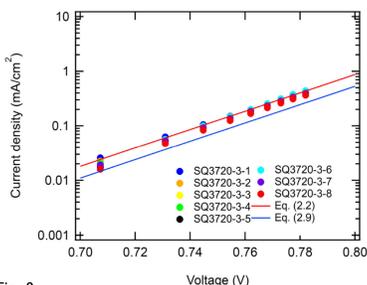


Fig. 6 データ点は $J_{em}(V)$ である(相対誤差は25%程度)。赤色の曲線は(2.2)式をデータ点にフィッティングした結果である。青色の曲線は(3.1)式を(2.9)式に代入した結果である。

Fig. 5の挿入図(2.3)式に代入して積分を実行すると、以下の結果を得る。

$$J_{0,rad} = (1.8 \pm 0.1) \times 10^{-14} \text{ mA/cm}^2 \quad (3.1)$$

Fig. 6に示された $J_{em}(V)$ に(2.2)式をフィッティングすると、以下の結果を得る。

$$J_{0,em} = (2.9 \pm 1.5) \times 10^{-14} \text{ mA/cm}^2 \quad (3.2)$$

$$n = 1.001 \pm 0.018 \quad (3.3)$$

従って、我々のCIGS太陽電池においては、我々の測定精度の範囲内で、(1.1)式が成立していることが確認された。

3. 実験結果と考察(4)

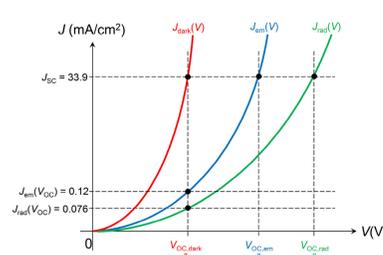


Fig. 7 本研究の結果の模式図。
 $ERE = 0.12/33.9 = 0.0035$
 $ERE^* = 0.0076/33.9 = 0.0022$

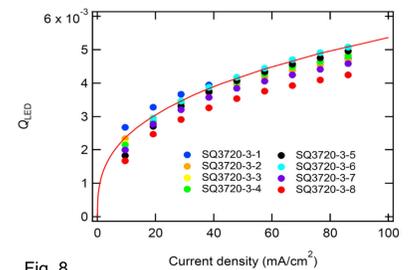


Fig. 8 データ点は Q_{LED} を J_{dark} の関数として示した結果である。赤色の曲線は、 $J_0 = 1.50 \times 10^{-8} \text{ mA/cm}^2$ と $J_{0,em} = 2.9 \times 10^{-14} \text{ mA/cm}^2$ を、後述する(3.6)式に代入し、 $n = 1.35$ といたした結果である。

3. 実験結果と考察(5)

一般的には、 $J_{dark}(V)$ は次式で与えられる。

$$J_{dark}(V) = J_0 \exp(qV/nkT), \quad (3.4) \quad \text{where } n = 1.35.$$

$J_{em}(V)$ は(2.2)式で与えられるが、(3.3)式により $n = 1$ であることが確認されている。従って、(2.2)式において $n = 1$ とおき、その結果と(3.5)式を(2.6)式に代入すると、 Q_{LED} のV依存性は次式で与えられる。

$$Q_{LED}(V_{int}) = \left(\frac{J_{0,em}}{J_0}\right) \left\{ \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) \right\}^{\frac{n-1}{n}} \quad (3.5)$$

従って、 Q_{LED} は J_{dark} の関数として、次式で与えられる。

$$Q_{LED} = \left(\frac{J_{0,em}}{J_0}\right) J_{dark}^{n-1} \quad (3.6)$$

4. 結論

我々が作製した高効率なCIGS太陽電池について、(1.1)式で与えられる**相反定理**が定性的・定量的に成立するか否かを、実験的に検証した。

結果として、我々の測定精度の範囲内では、我々のCIGS太陽電池では(1.1)式が**定性的・定量的に成立している**ことが確認された。

また、EL発光メカニズムが電子・正孔対の直接的な再結合によるバンド端発光であるときは、(2.2)式で与えられる**nの値**が厳密に1になることを、初めて実験的に証明した。