

高効率なCIGS太陽電池における相反定理の実験的な検証

1. はじめに

高性能な太陽電池を開発するためには、開放電圧 (V_{OC}) の改善の余地を正確に知ることが重要である。従って開発中の太陽電池の V_{OC} の理論限界値を知ることは不可欠である。

これまでに知られてきた V_{OC} の理論限界値の概念の中で最も先進的な概念は、放射限界値と呼ばれる概念であり、その概念の起源は、Shockley - Queisser理論である。但しここで放射限界とは、非輻射性再結合が皆無である状態を意味する。

$J_{nrad}(V) \equiv 0$ を意味する。 $\Leftrightarrow J_{dark}(V) \equiv J_{EL}(V)$ を意味する。 ← 3. を見よ。

V_{OC} の放射限界値を求める方法には、2種類 (4. のTABLE IのNo. 1とNo. 2) がある。

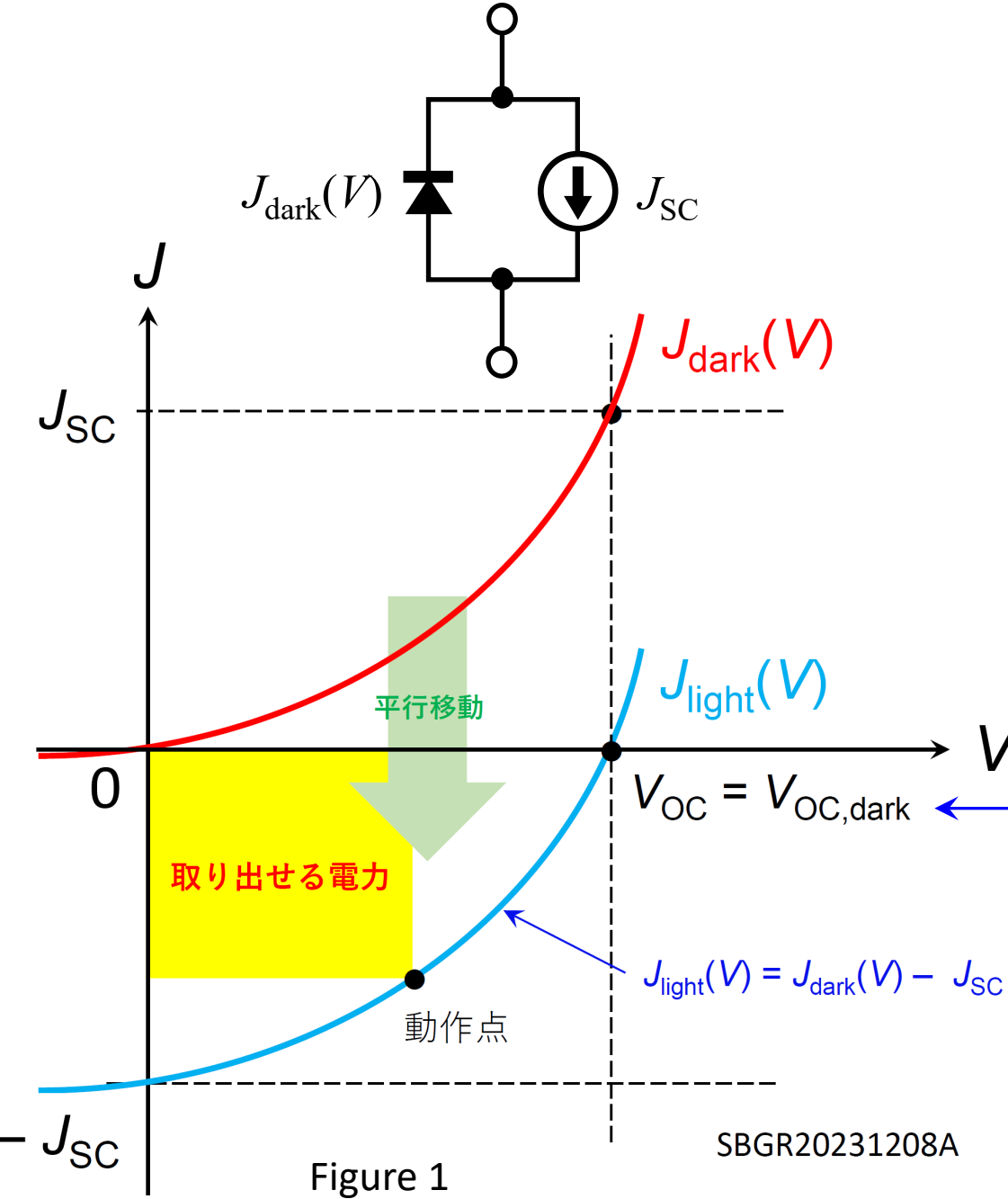
(2)式の相反定理を使う方法 ↑ EL発光強度の絶対値を測定する方法

本研究では、No. 1とNo. 2の両方の方法で V_{OC} の放射限界値 ($V_{OC,rad}$ と $V_{OC,em}$) を求め、両者を比較・検討した結果を報告する。

→ 実験の結果として、 $V_{OC,rad}$ と $V_{OC,em}$ は、我々の実験誤差の範囲内で整合していた。
($V_{OC,rad} = 0.91$ V, $V_{OC,em} = 0.90 \pm 0.47$ V)

→ V_{OC} の放射限界値を求める方法としては、No. 1とNo. 2のいずれもが正しい結果を与える。

2. Shifting approximation



$$J_{light}(V) = J_{dark}(V) - J_{sc}$$

Shifting approximationが成立するならば、 $J_{dark}(V)$ は小さいほど良い。

→ V_{OC} や FF が大きくなり、結果として変換効率も高くなる。

ここでは、shifting approximationが成立すると仮定する。

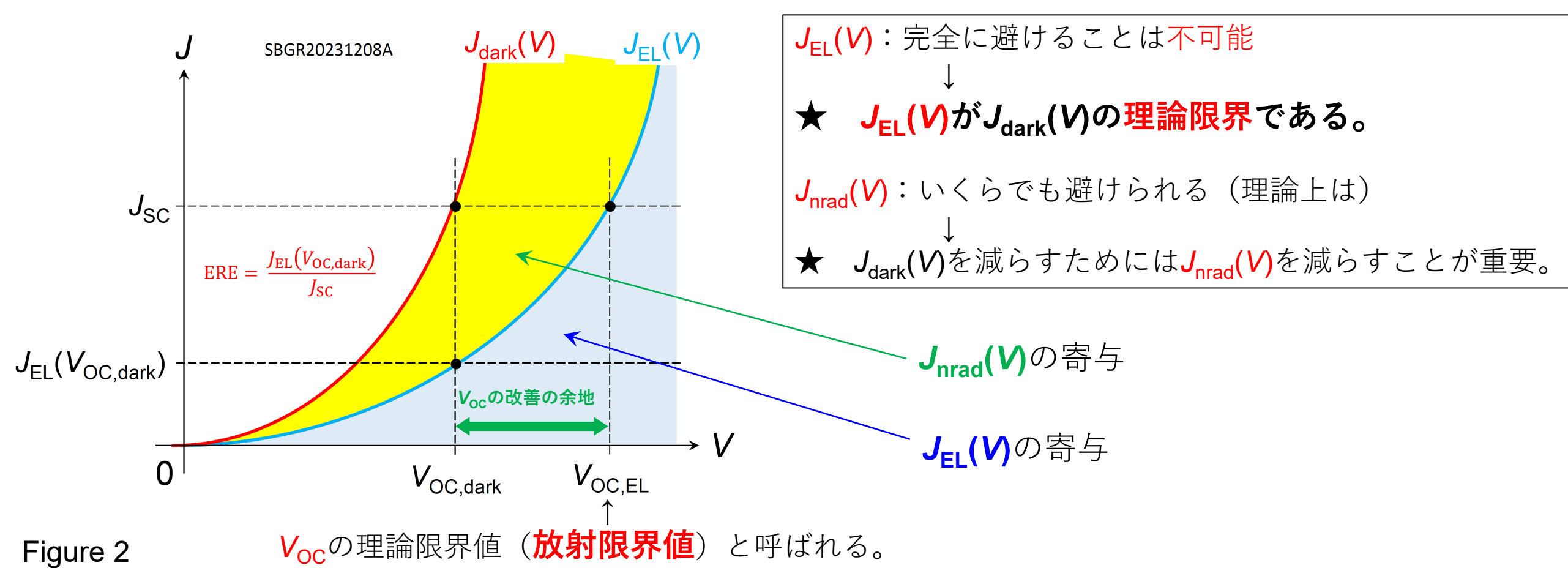
Shifting approximationが成立するならば、 $V_{OC,dark} = V_{OC}$ where $J_{dark}(V_{OC,dark}) = J_{sc}$

★ 結局は、 $J_{dark}(V)$ のみを考えれば良い。(それを減らすことを考えればよい。)

3. $J_{dark}(V)$ の起源

$$J_{dark}(V) \text{ の起源は? } J_{dark}(V) = J_{EL}(V) + J_{nrad}(V) \quad \leftarrow 2 \text{ 種類ある}$$

輻射性再結合の寄与 (= $q \times$ EL発光強度) 非輻射性再結合の寄与



$J_{EL}(V)$: 完全に避けることは不可能
★ $J_{EL}(V)$ が $J_{dark}(V)$ の理論限界である。
 $J_{nrad}(V)$: いくらでも避けられる (理論上は)
★ $J_{dark}(V)$ を減らすためには $J_{nrad}(V)$ を減らすことが重要。

Figure 2 V_{OC} の理論限界値 (放射限界値) と呼ばれる。
これを知りたい → 結局は、 $J_{EL}(V)$ が分かれば良い。

4. $J_{EL}(V)$ を求める方法 (2種類)

$J_{EL}(V)$ は次式で与えられる。

$$J_{EL}(V) = q \times \text{EL発光強度} = q \int_0^\infty \phi_{EL}(E, V) dE \quad (1)$$

光子数 印加電圧がVのときのEL発光スペクトル

★ $J_{EL}(V)$ を求めることは、EL発光強度 (= 光子数) を求めることに他ならない。

EL発光強度を求める方法には、以下の2種類 (No. 1とNo. 2) がある。

No.	方法	$J_{EL}(V)$	$V_{OC,EL}$	過去の研究例
1	EQE(E)を測定し、下記の(2)式により $\phi_{EL}(E, V)$ を算出し、(1)式の第3式に代入する。	$J_{rad}(V)$	$V_{OC,rad}$	多い
2	EL発光強度の絶対値を測定し、(1)式の第2式に代入する。	$J_{em}(V)$	$V_{OC,em}$	3例

V_{OC} の放射限界値

$$\phi_{EL}(E, V) = \text{EQE}(E) \phi_{BB}(E) \exp(qV/k_B T) \quad (2)$$

EQEスペクトル 黒体放射スペクトル

← 相反定理と呼ばれる。
optoelectronic reciprocity theorem

5. $V_{OC,EL}$ を求める方法 (2種類)

いずれの方法を用いても、次式が成立する。

$$J_{rad}(V) = J_{0,rad} \exp(qV/k_B T) \quad (3) \quad \leftarrow \text{No. 1の方法}$$

$$J_{em}(V) = J_{0,em} \exp(qV/k_B T) \quad (4) \quad \leftarrow \text{No. 2の方法}$$

where $J_{0,rad}$: EQE(E) から次式で決定される。

$$J_{0,rad} = q \int_0^\infty \text{EQE}(E) \phi_{BB}(E) dE \quad (5) \quad \leftarrow \text{相反定理の帰結}$$

$J_{0,em}$: EL発光強度の実測値から決定される。

$$V_{OC,rad} = (k_B T/q) \ln(J_{sc}/J_{0,rad}) \quad (6) \quad \leftarrow \text{No. 1の方法}$$

$$V_{OC,em} = (k_B T/q) \ln(J_{sc}/J_{0,em}) \quad (7) \quad \leftarrow \text{No. 2の方法}$$

もし相反定理が実際のEL発光強度を正しく表現するならば、 $J_{em}(V) = J_{rad}(V) \Leftrightarrow J_{0,em} = J_{0,rad} \Leftrightarrow V_{OC,em} = V_{OC,rad}$ である。

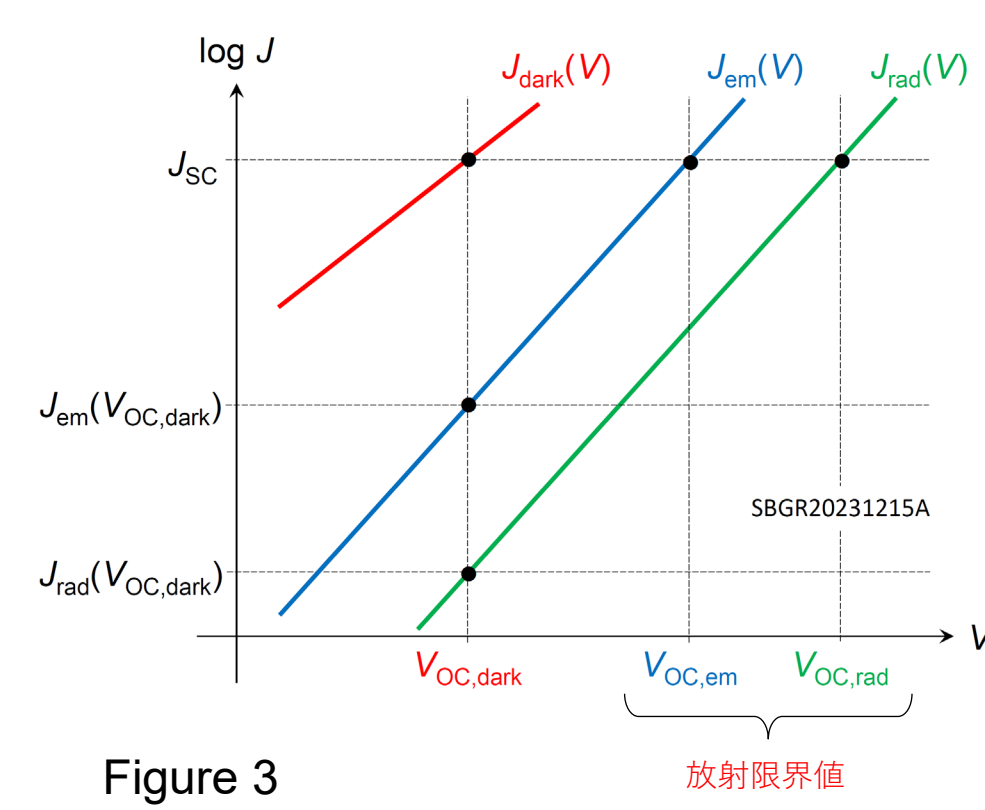


Figure 3

敷いて $J_{0,em} > J_{0,rad}$ と仮定したときの模式図

6. 実験結果1

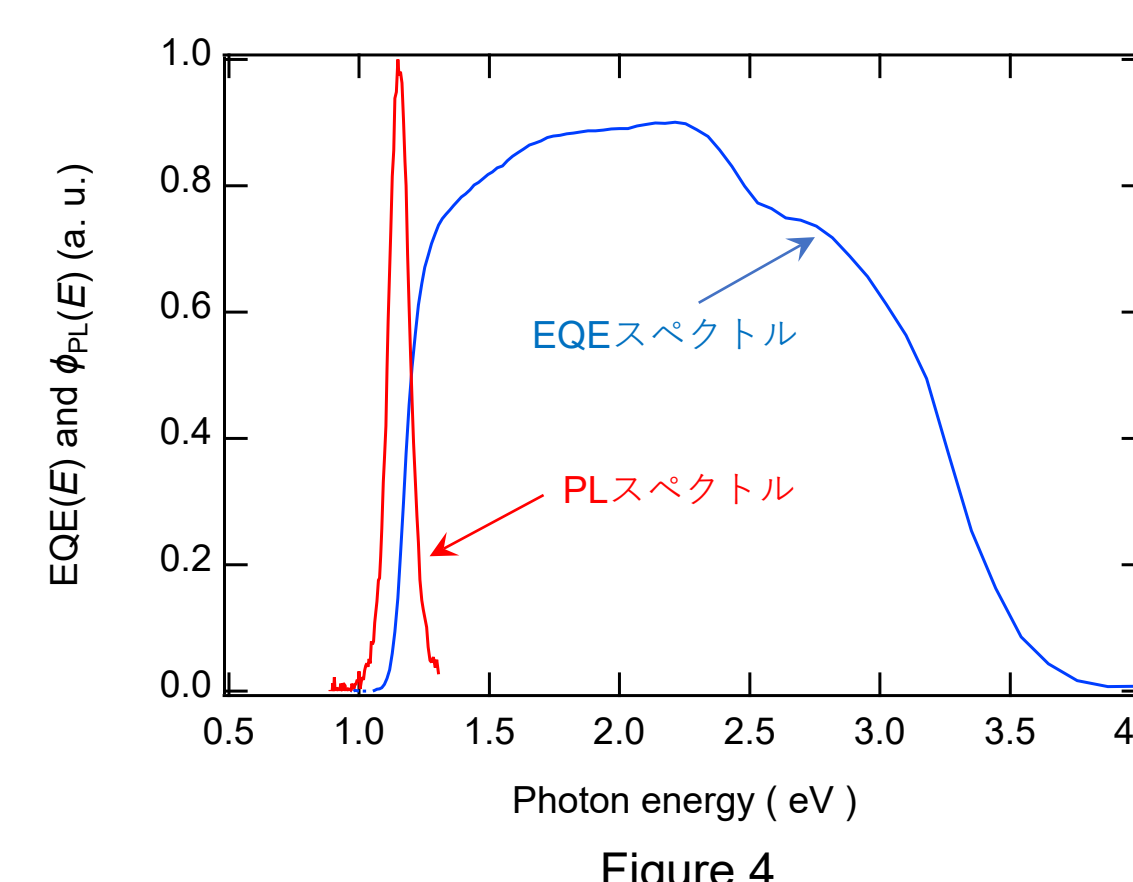


Figure 4

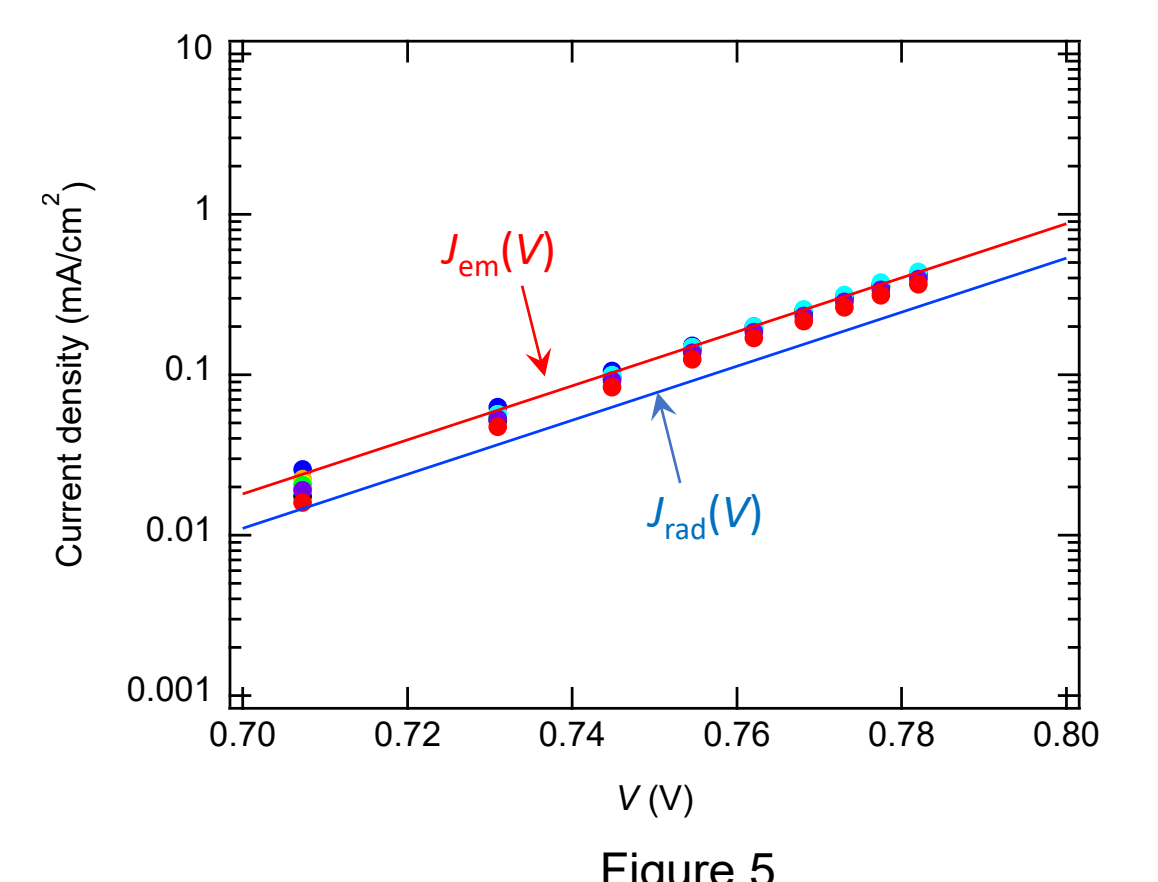


Figure 5

・ Fig. 5の青色の直線は、No. 1の方法により求めた $J_{rad}(V)$ である。
すなわち、Fig. 4のEQE(E)から(5)式により $J_{0,rad}$ を求め、それを(3)式に代入した結果である。
・ Fig. 5の丸印は、No. 2の方法により求めた $J_{em}(V)$ である。
すなわち、EL発光強度の絶対値を測定し、それを(1)式に代入した結果である。
・ Fig. 5の赤色の直線は、 $J_{em}(V)$ の測定結果に対して、(4)式をフィッティングした結果である。

7. 実験結果2

測定とフィッティングの結果:

$$J_{0,rad} = 1.8 \times 10^{-14} \text{ mA/cm}^2, J_{0,em} = (2.9 \pm 1.5) \times 10^{-14} \text{ mA/cm}^2 \rightarrow V_{OC,rad} = 0.91 \text{ V}, V_{OC,em} = 0.90 \pm 0.47 \text{ V}$$

$V_{OC,rad}$ と $V_{OC,em}$ は、我々の実験誤差の範囲内で整合している。

→ (2)式で与えられる相反定理は、実際のEL発光強度を正しく表現していることが、我々の実験誤差の範囲内で確認された。

→ V_{OC} の放射限界値を求める方法としては、No. 1とNo. 2のいずれもが正しい結果を与える。

★ 但し Fig. 5 を見ると、系統的に $J_{em}(V) > J_{rad}(V)$ であるように見える。

→ V_{OC} の放射限界値を求める方法としては、No. 2の方がNo. 1よりも正しい可能性がある。

この問題は、今後の詳しい検討が必要である。

8. 結論

V_{OC} の放射限界値を求める方法には、2種類 (4. のTABLE IのNo. 1とNo. 2) がある。

(2)式の相反定理を使う方法 ↑ EL発光強度の絶対値を測定する方法

本研究では、No. 1とNo. 2の両方の方法で V_{OC} の放射限界値 ($V_{OC,rad}$ と $V_{OC,em}$) を求め、両者を比較・検討した。

→ 実験の結果として、 $V_{OC,rad}$ と $V_{OC,em}$ は、我々の実験誤差の範囲内で整合していた。
($V_{OC,rad} = 0.91$ V, $V_{OC,em} = 0.90 \pm 0.47$ V)

→ V_{OC} の放射限界値を求める方法としては、No. 1とNo. 2のいずれもが正しい結果を与える。

★ 但し Fig. 5 を見ると、系統的に $J_{em}(V) > J_{rad}(V)$ であるように見える。

→ V_{OC} の放射限界値を求める方法としては、No. 2の方がNo. 1よりも正しい可能性がある。 → 今後の課題

参考文献

Hajime Shibata, Jiro Nishinaga, Yukiko Kamikawa, Hitoshi Tampo, Takehiko Nagai, Takashi Koida, Shogo Ishizuka, Toshimitsu Mochizuki, and Masafumi Yamaguchi, Experimental Confirmation of the Optoelectronic Reciprocity Theorem in High-Efficiency $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ Solar Cells, Physical Review Applied 19, 054072 (2023).