

CdS/Cu₂Zn(Sn, Ge)Se₄ヘテロ界面における電子構造解析

永井武彦¹⁾・反保衆志¹⁾・KimShinho¹⁾・柴田肇¹⁾・松原浩司²⁾・仁木栄³⁾・寺田教男⁴⁾

¹⁾産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター 化合物薄膜チーム

²⁾産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター

³⁾産業技術総合研究所 エネルギー・環境領域

⁴⁾鹿児島大学 大学院理工学研究科

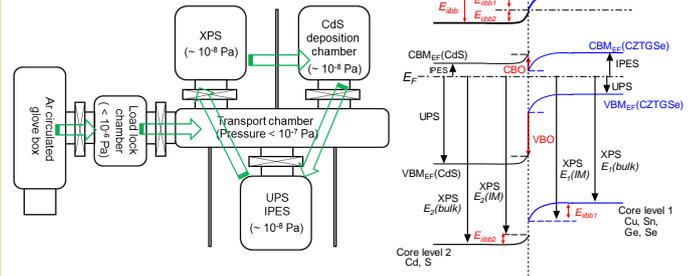
研究の目的

内閣府により2050年における温室効果ガス排出を2013年度比で80%削減するNESTI2050が策定された。この実現のためには、再生可能エネルギーの大量導入が不可欠であり、太陽電池はその主要電源として期待されている。今後到来するであろう太陽電池の大量導入時代においては、長期信頼性に優れ、高効率で安価であるといった条件のみならず、低環境負荷の条件も望まれる事となる。本研究は、これら全ての条件を満たす材料からなるケステライト太陽電池の開発を目指している。

本研究では、ケステライト結晶構造を有するCu₂Zn(Sn_{1-x}Ge_x)Se₄ (以下CZTGeSeと言う)を光吸収層としたCdSとCZTGeSeヘテロ界面の電子状態を評価し、更なるケステライト系太陽電池の高効率化に資する基礎的知見の収集を行う事を目的とする。

実験

CBO, VBO評価手法



結果

試料

Co-evaporation technique

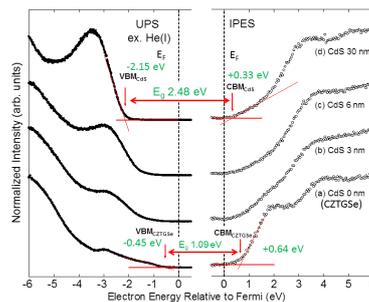
Ge/(Sn+Ge) = 0.2

CZTGeSe 1.5 μm
Mo 0.8 μm
SLG glass

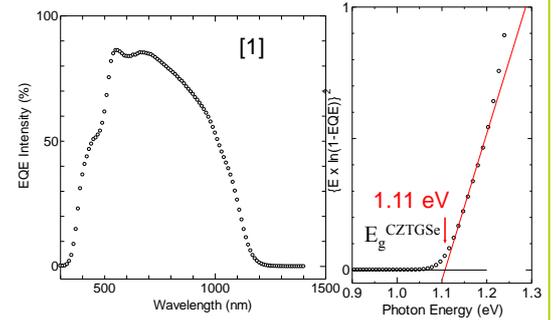
大気曝露せずCdS堆積と測定 (XPS, UPS, IPES)を繰り返す

CdS 30 nm
CZTGeSe 1.5 μm
Mo 0.8 μm
SLG glass

UPS/IPESのCdS膜厚依存



EQEスペクトル測定結果

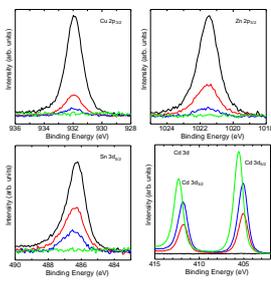


UPS/IPESから求めたE_g ← 良好一致を示す → EQEから求めたE_g [1]

UPS/IPESで求めたCZTGeSeの価電子帯頂上(VBM_{CZTGeSe})と伝導帯底(CBM_{CZTGeSe})のエネルギーは妥当

考察

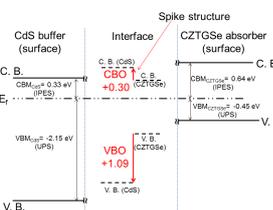
XPS測定結果



CZTGeSeを構成するCu, Zn, Sn
→高 binding energyへ
→ downward bending

CdSeを構成するCd
→高 binding energyへ
→ upward bending

CdS/CZTGeSeヘテロ界面の電子状態



$$\begin{aligned} \text{CBO} &= \text{CBM}_{\text{CdS}} - \text{CBM}_{\text{CZTGeSe}} + E_{\text{iibb}} \quad (1) \\ \text{VBO} &= \text{VBM}_{\text{CZTGeSe}} - \text{VBM}_{\text{CdS}} - E_{\text{iibb}} \quad (2) \end{aligned} \quad [2]$$

CBO, VBOのGe組成比依存性

- CBOはGe組成に対し減少
- VBOはGe組成に依存せず一定

CBM, VBMを構成する元素の軌道を考慮すると説明が付く

Snの一部をGeに置換する事により、Geに置換しない場合のCBO 0.55 eV [3] より小さくなる事は妥当。CIGSでは、CBO~0.2 eVが最適 [4]

電子状態の観点から見るとCdS/CZTGeSe {Ge/(Sn+Ge)=0.2~0.4}は良好な接合状態を形成している。

結論

- ☑ CZTGeSeにおけるSnの一部をGeに置換したCZTGeSeとCdSからなるヘテロ接合型太陽電池の接合界面の電子状態を明らかにした。
- ☑ Ge組成の増大に伴い、CBOは減少するが、VBOは一定の値を取る事が明らかになった。
- ☑ Ge組成40%以下の結果から、接合界面の伝導帯はいずれもスパイク構造を有する接合状態である事が明らかになった。
- ☑ バルク内部およびCZTGeSe裏面での再結合中心生成を抑制する事ができれば、更なる変換効率向上が見込まれる事が明らかとなった。

謝辞

本研究においてKCN処理を担当して頂いた樋口博文様、および、ガラス上へMoの蒸着を担当して頂いた飯岡正行様に感謝いたします。

参考文献

- [1] S. Kim *et al.*, Appl. Phys. Express., **9** (2016) 102301.
- [2] M. Bär *et al.*, Appl. Phys. Lett., **99** (2011) 222105.
- [3] T. Nagai *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., **56** (2017) 065701.
- [4] T. Minemoto *et al.*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **67** (2001) 83.