

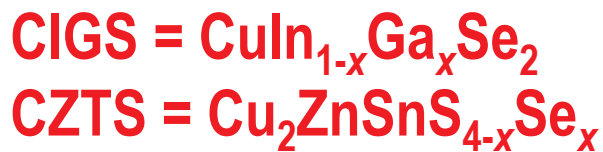
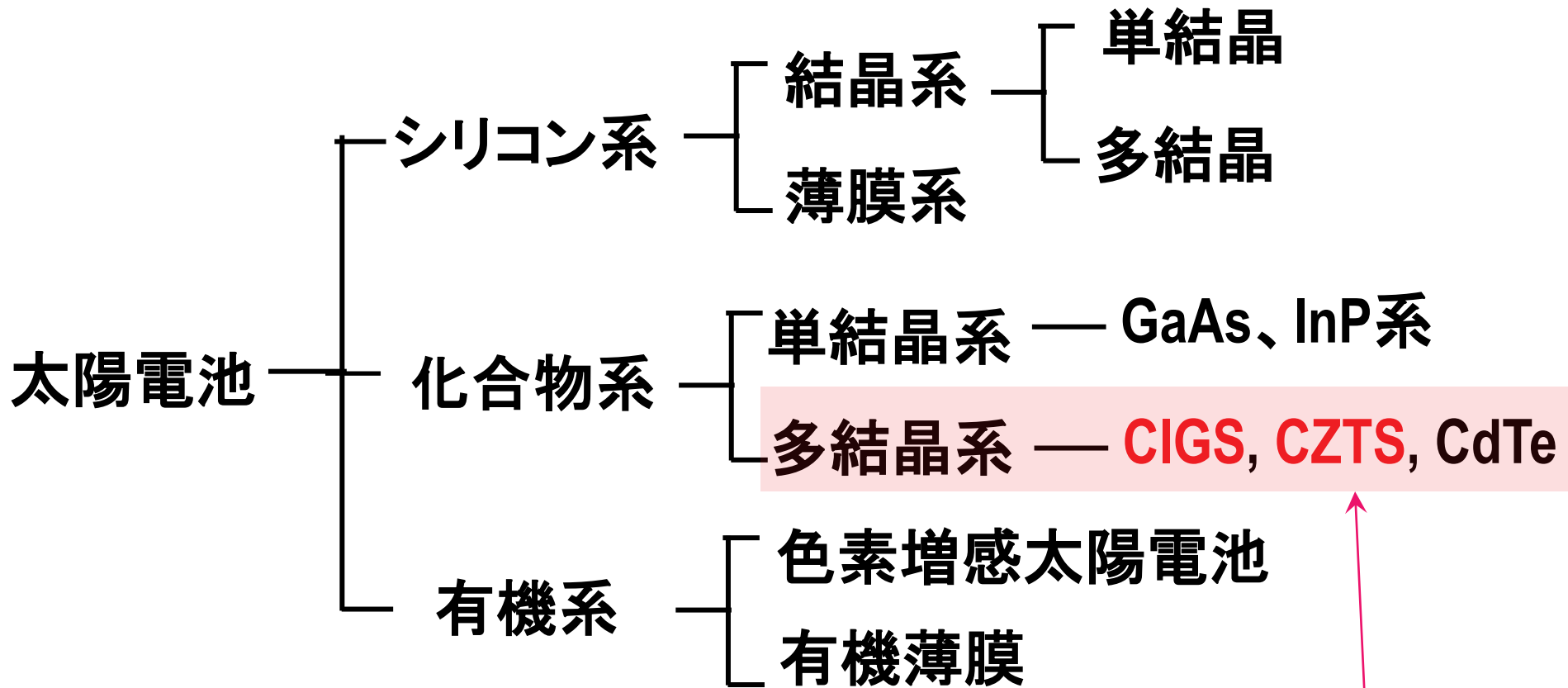
# CIGS太陽電池の研究開発

太陽光発電研究センター

化合物薄膜チーム

柴田 肇

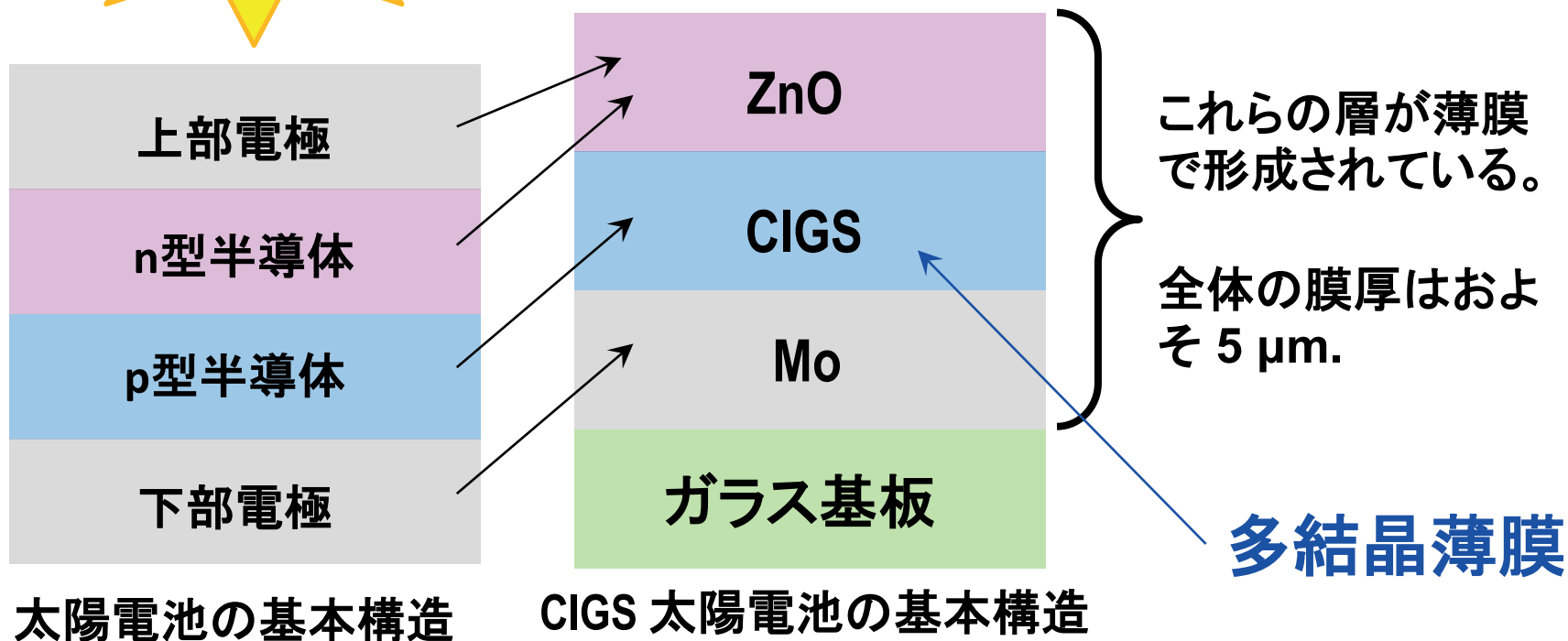
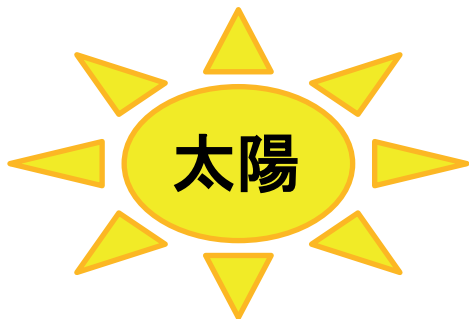
# 太陽電池の分類



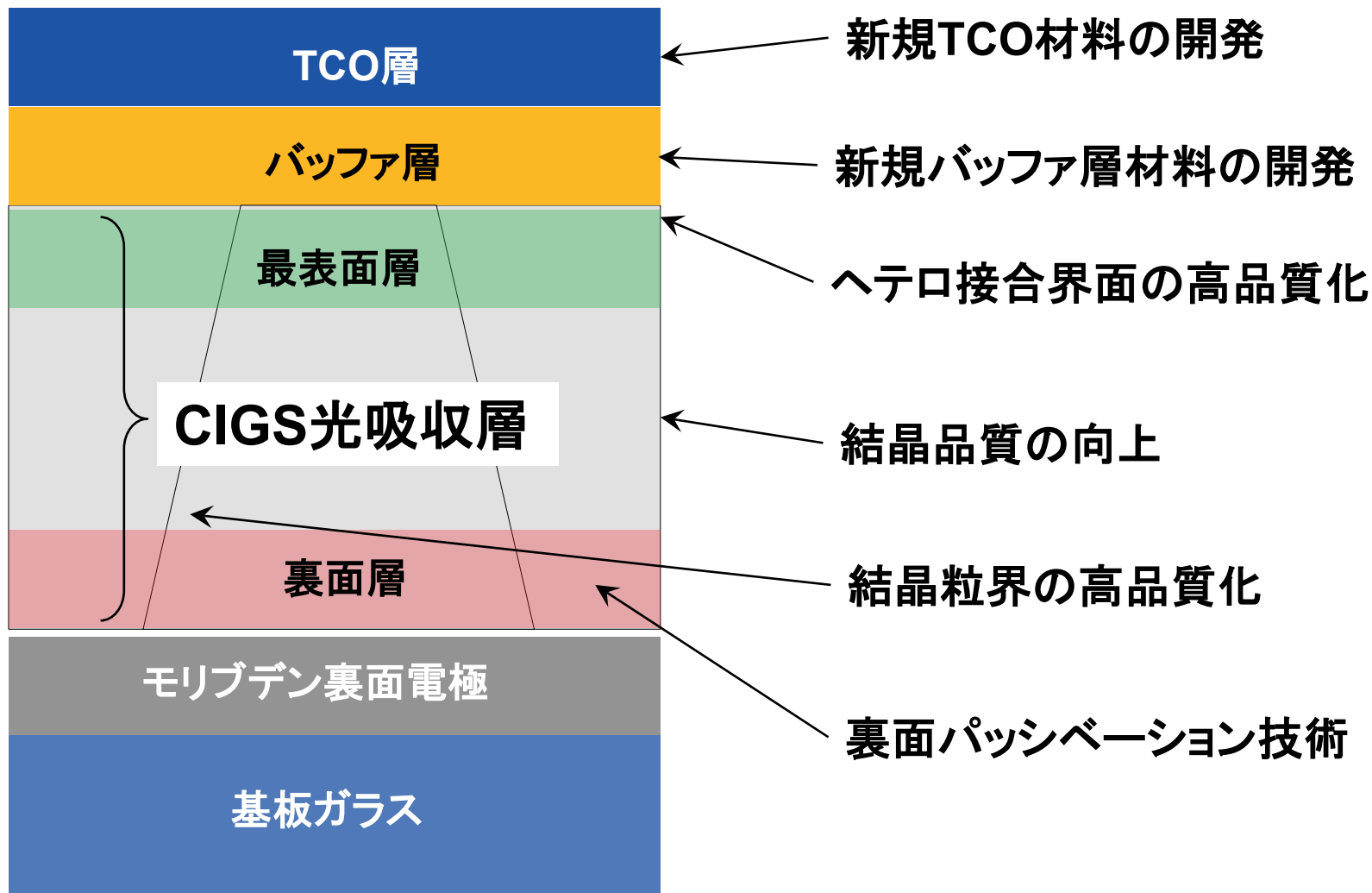
化合物薄膜太陽電池

# CIGS太陽電池とは何か？

ガラス基板の上に、CIGS薄膜を蒸着して作る太陽電池

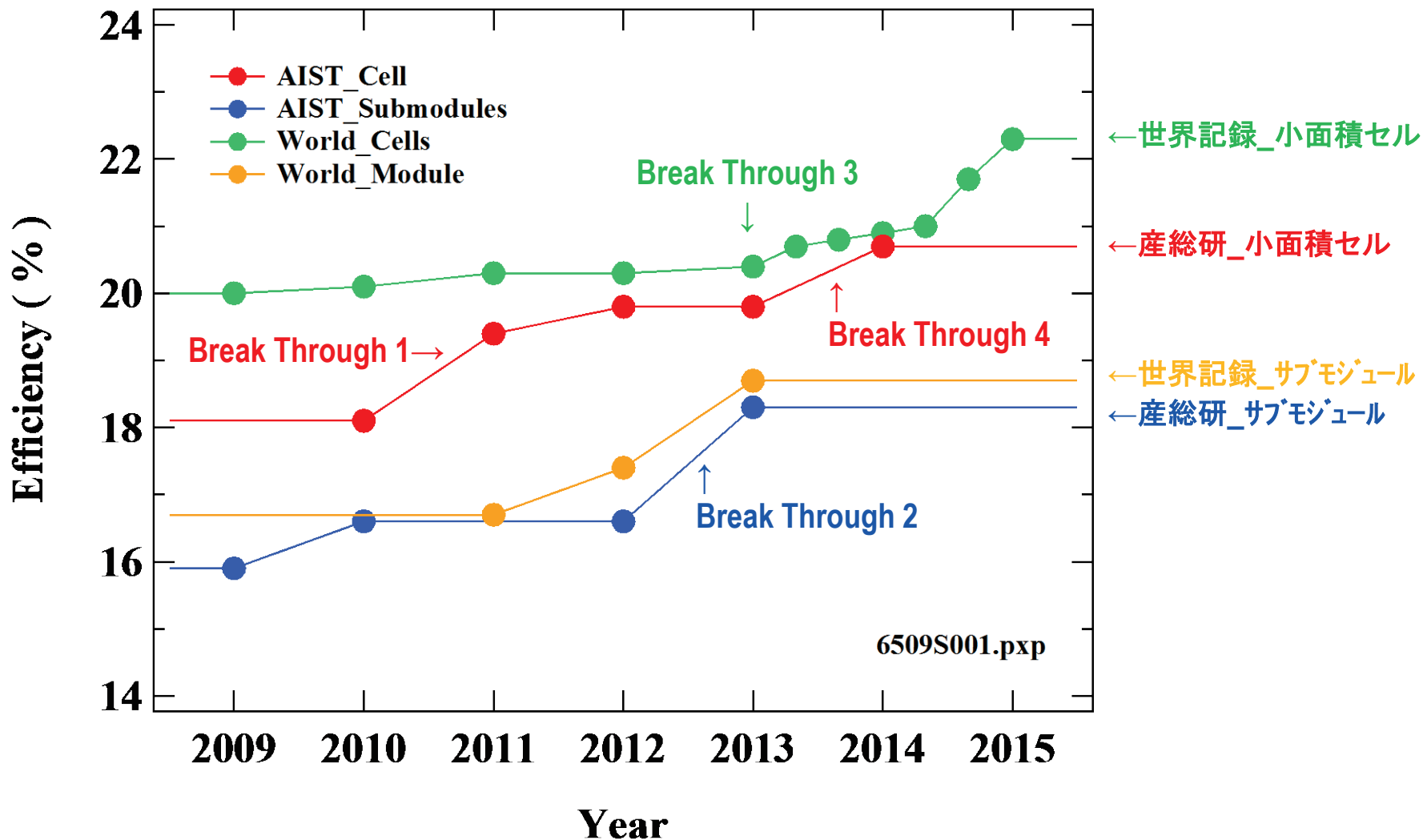


# CIGS / CZTS太陽電池の研究課題



# CIGS太陽電池の最高効率の年次推移

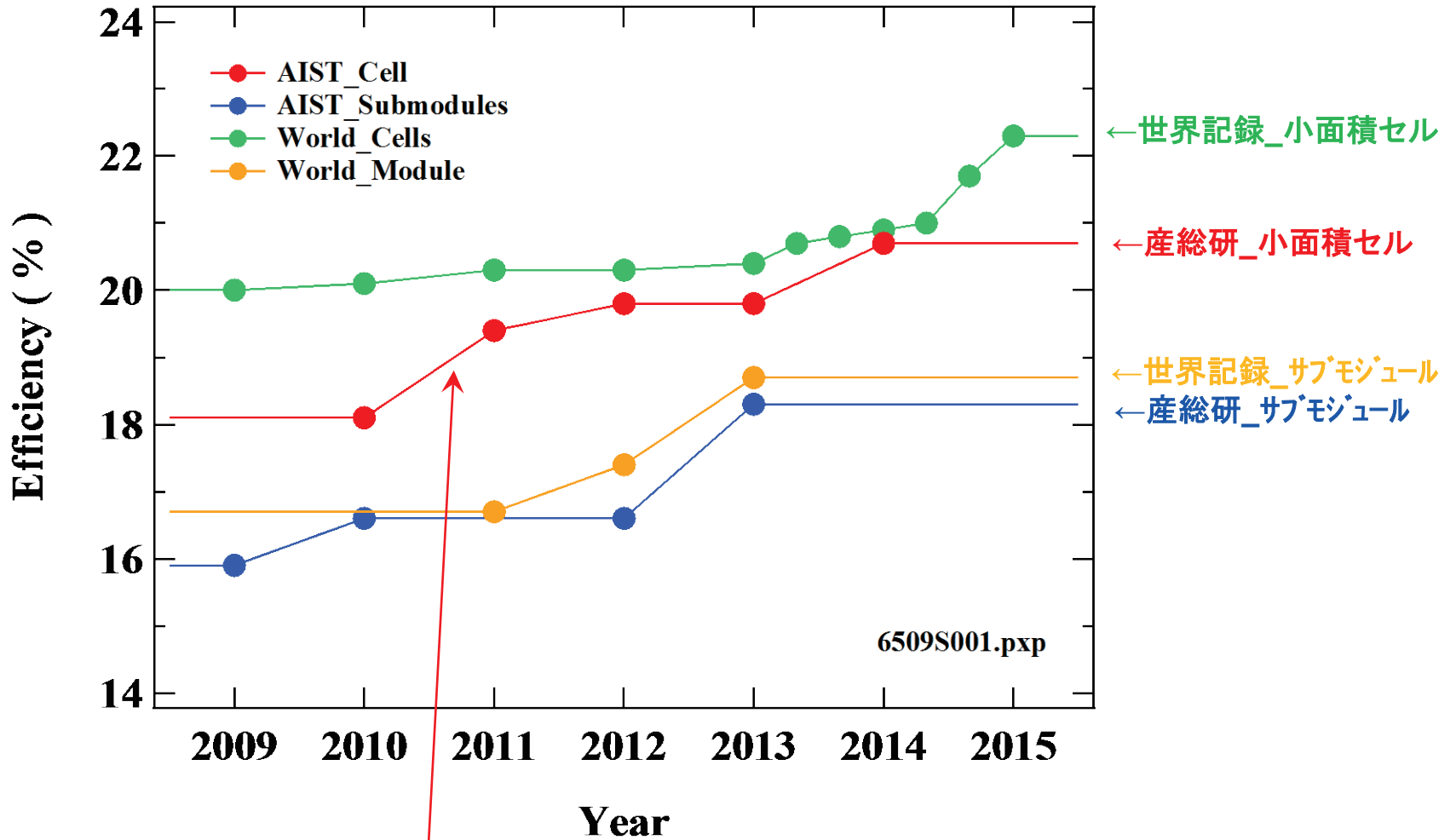
—産総研の最高効率と世界最高効率の比較—



## Break Through 1 – 4 の内容

Break Through	1	2	3	4
西暦年	2011	2013	2013	2014
研究所	産総研	産総研	EMPA	産総研
デバイスの種類	小面積セル	サブモジュール	小面積セル	小面積セル
変換効率 (%)	19.4	18.3	20.4	20.7
技術	$P_{[Se]/[In + Ga]}$	複数	KF-PDT	同左

# Break Through 1



**小面積セルで $\eta = 19.4\%$ を達成(2011年)**

# そもそもの発端

—ボイドの多いCIGS薄膜の表面に対するバッファー層の被覆—



CBD-CdSバッファー層

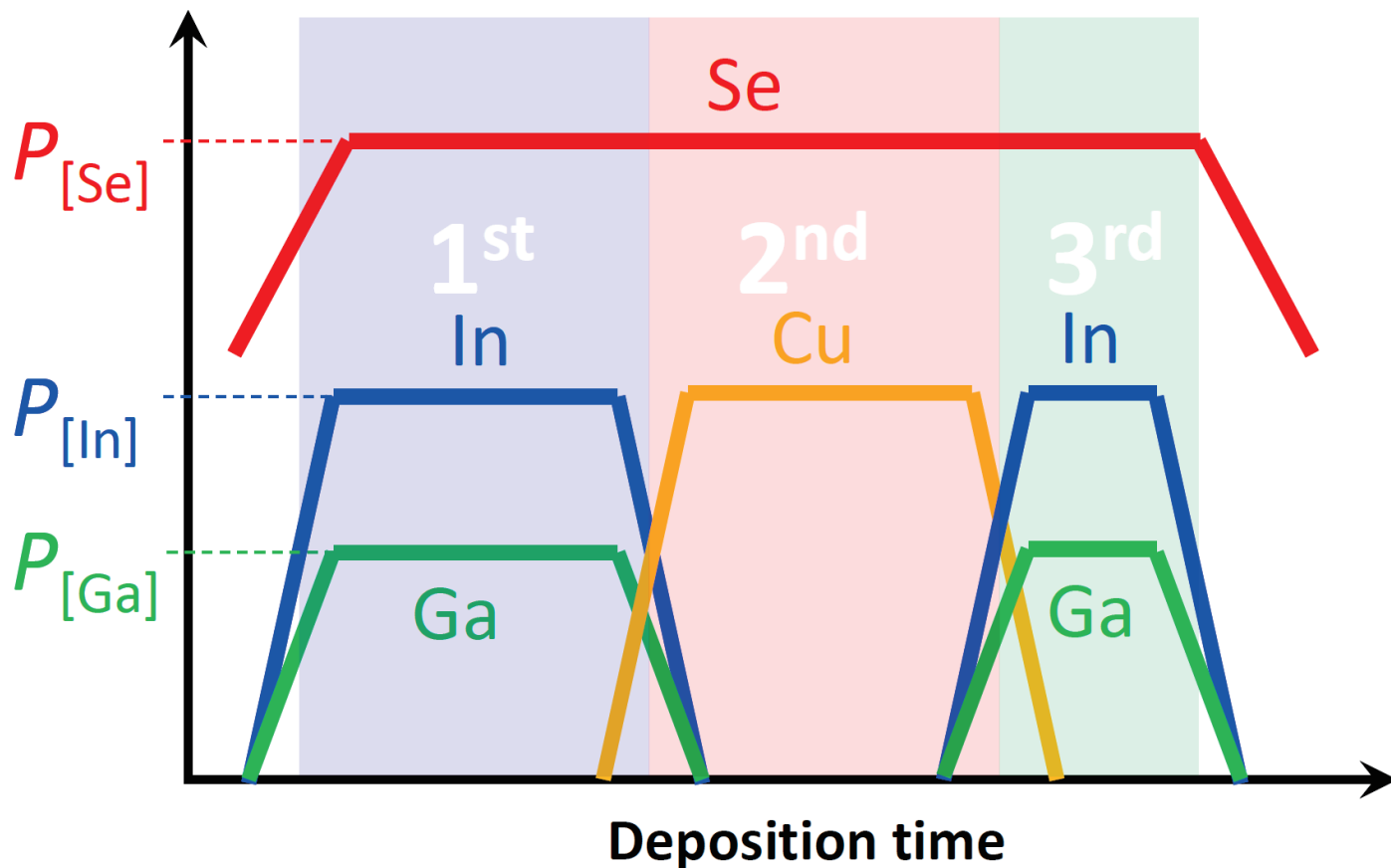


スパッタ法によるバッファー層



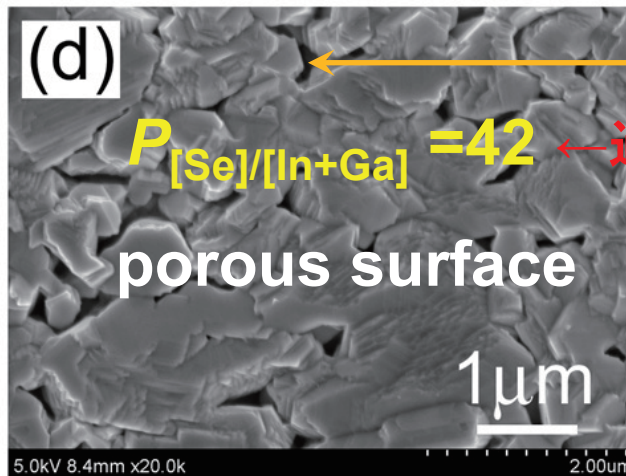
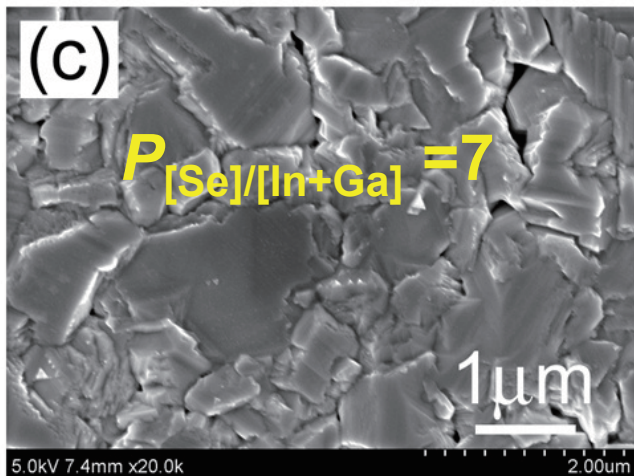
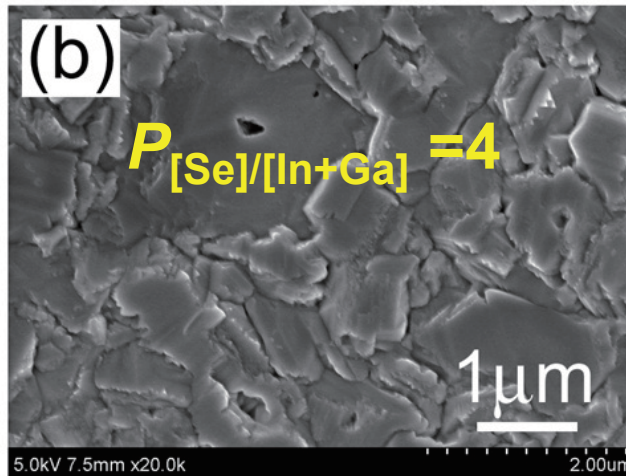
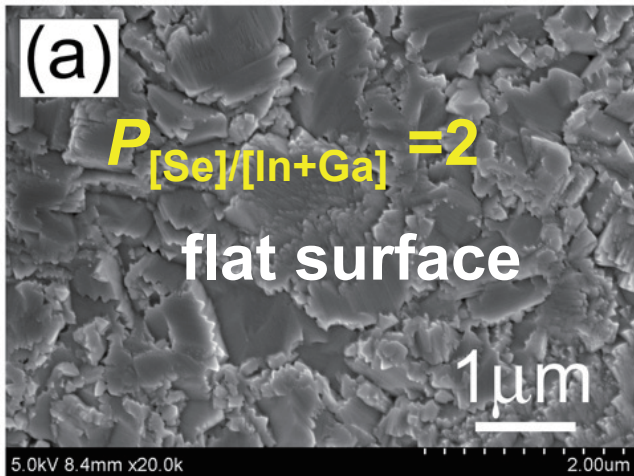


# 三段階法によるCIGS成膜手順



蒸気圧比;  $P_{[Se]/[In+Ga]} = P_{[Se]} / (P_{[In]} + P_{[Ga]}) = 42 \sim 2$ の間で変化させる

# 第3段階を終えた直後のCIGS薄膜表面状態

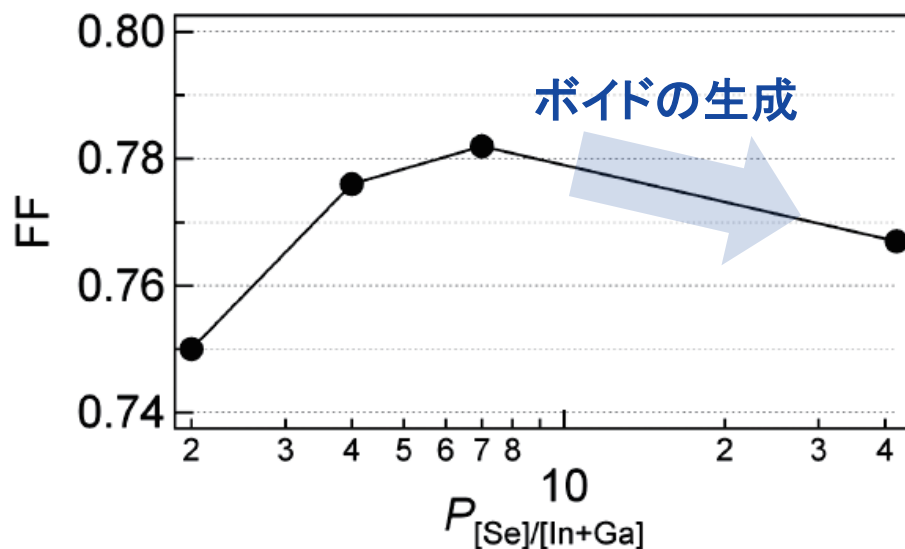
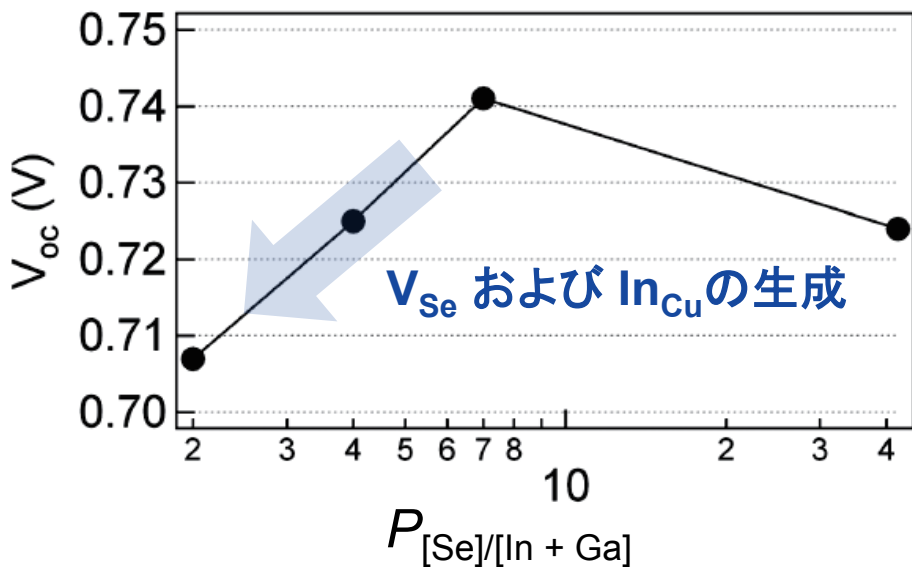
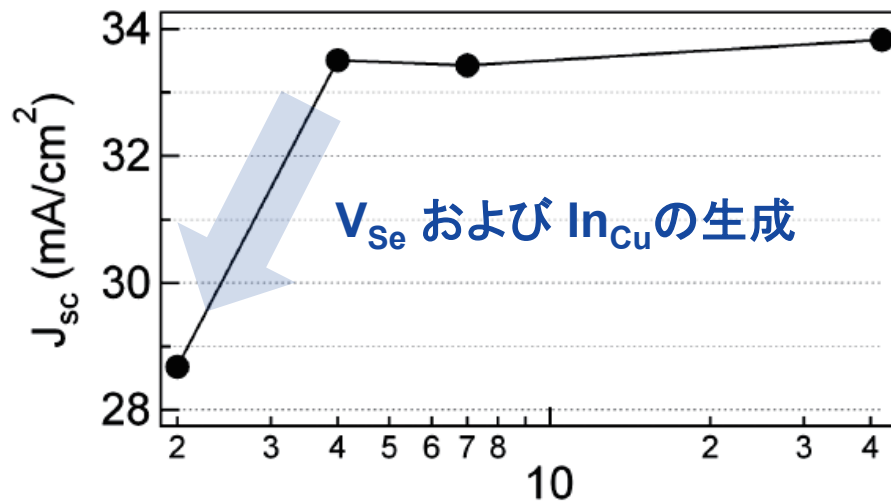
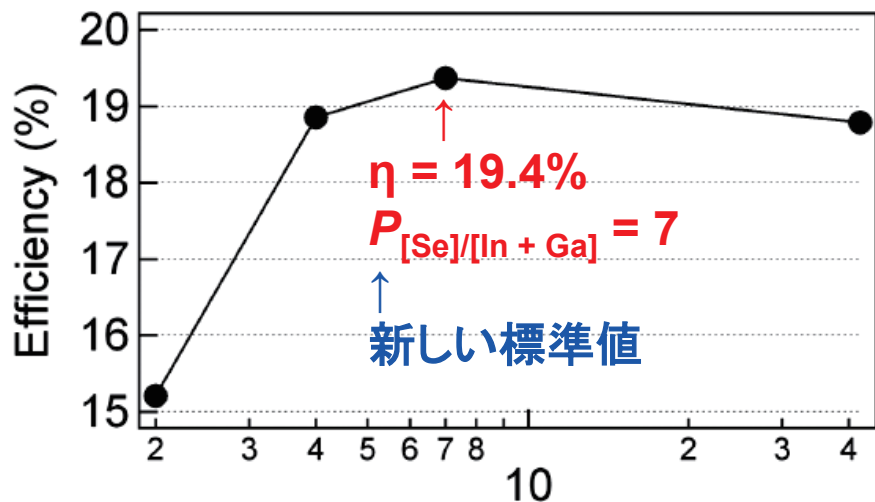


← ボイド

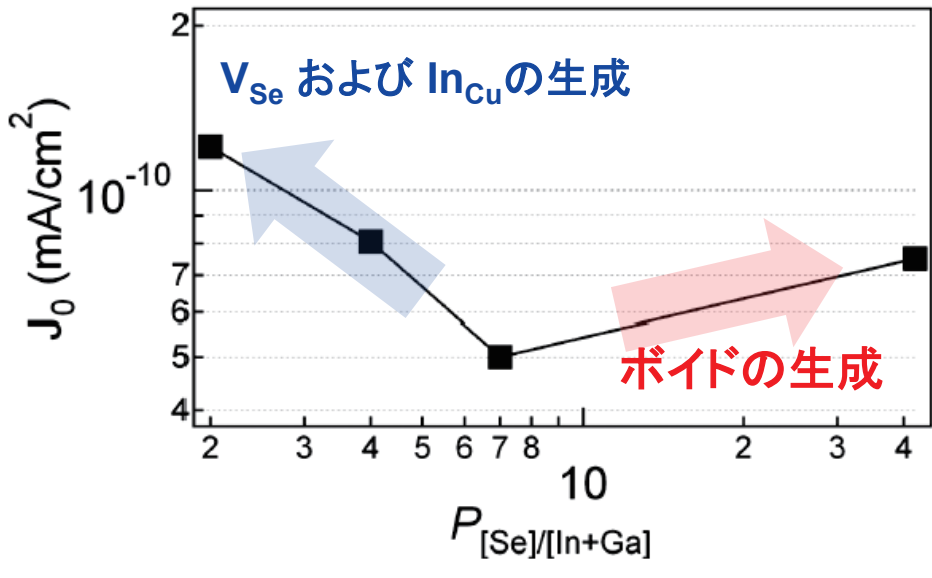
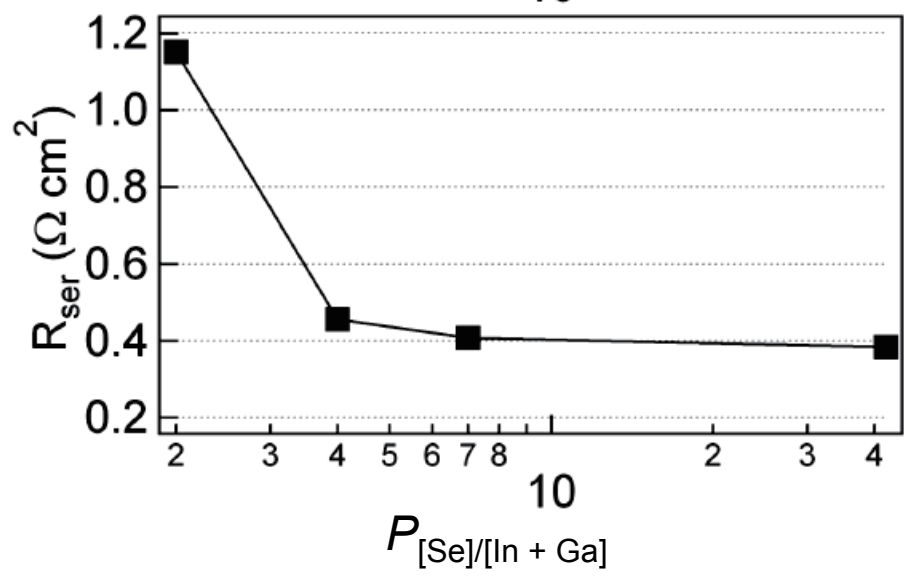
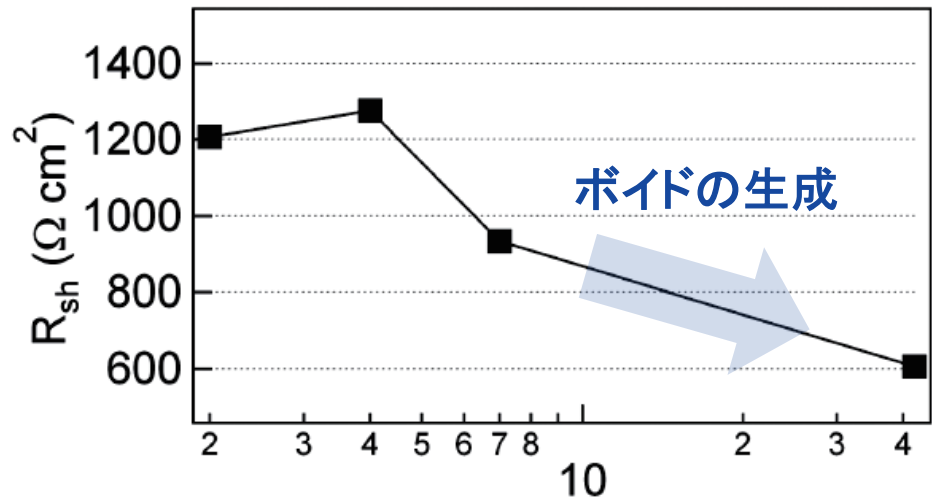
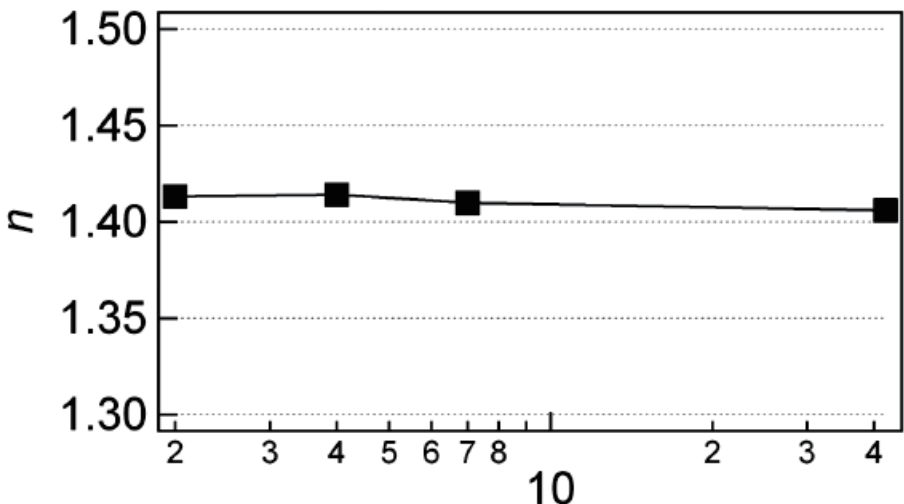
← 過去の標準値

蒸気圧比  $P_{[Se]/[In+Ga]}$  を減少させるとボイドが減少する

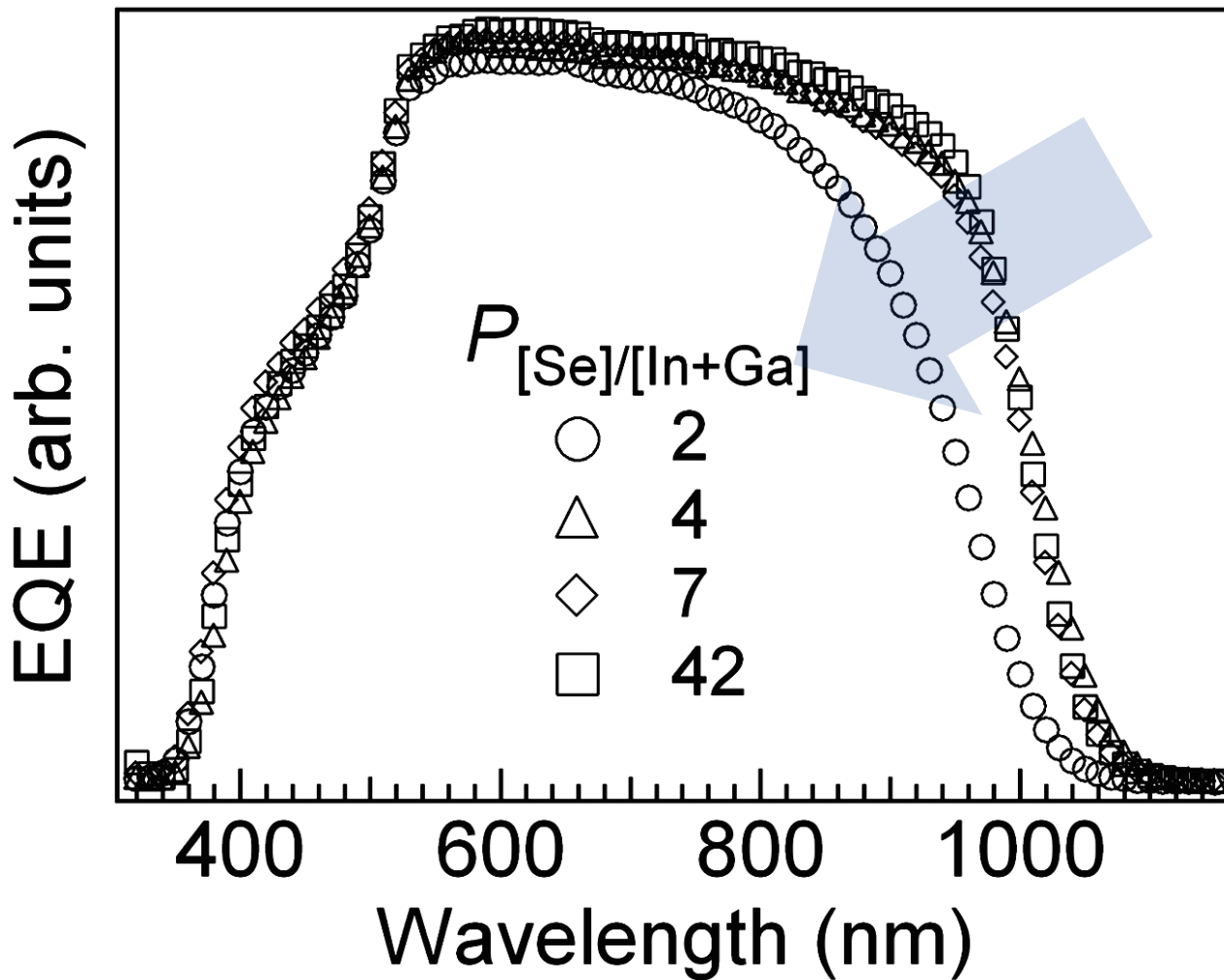
# 太陽電池パラメータの蒸気圧 $P_{[Se]/[In + Ga]}$ 依存性



# デバイスパラメータの蒸気圧 $P_{[Se]/[In + Ga]}$ 依存性



# EQEスペクトルの蒸気圧 $P_{[Se]/[In + Ga]}$ 依存性



$V_{Se}$  および  $In_{Cu}$   
の生成



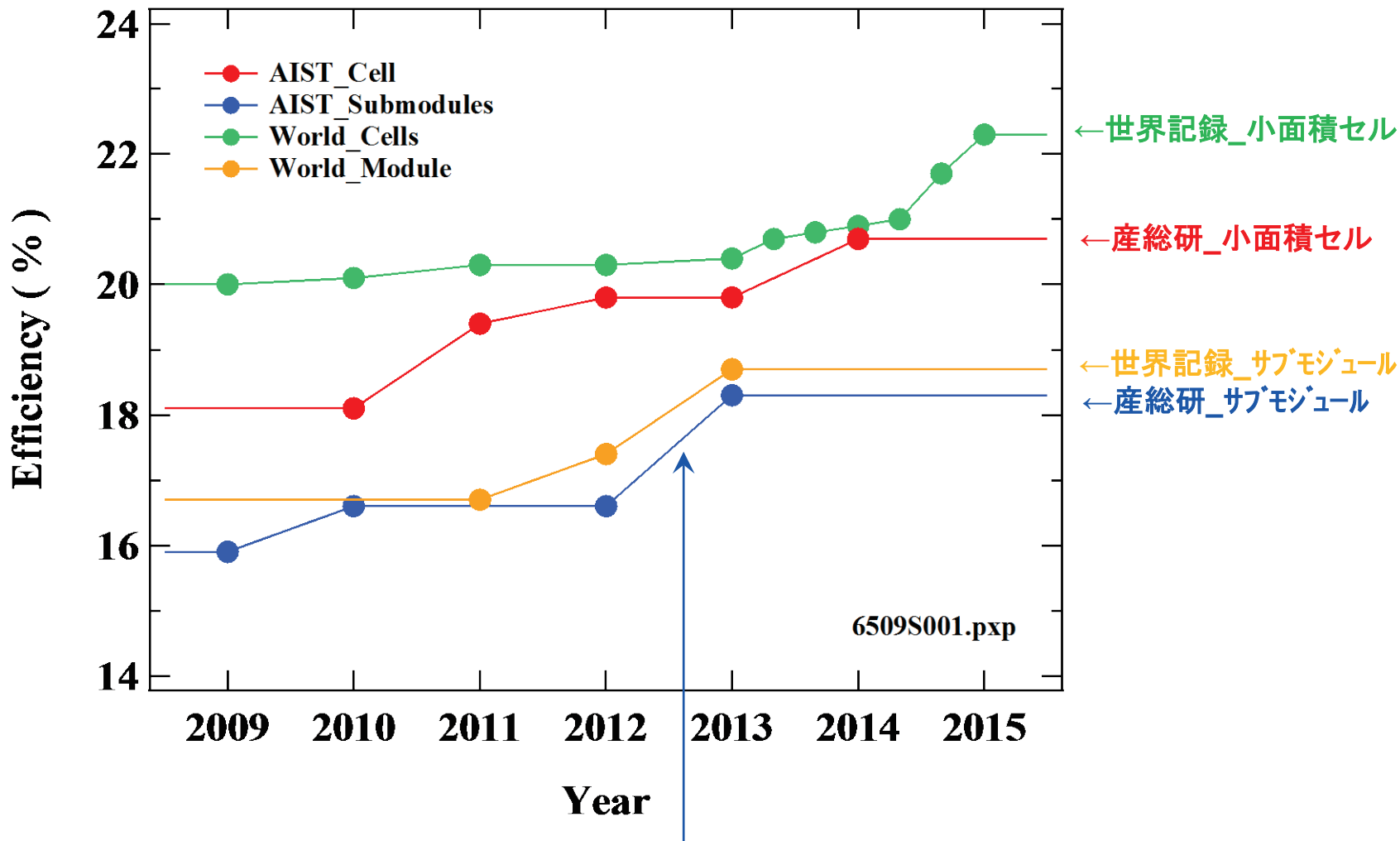
少数キャリア寿命の減少

## Break Through 1のまとめ

- (1) 蒸気圧比 $P_{[Se]/[In + Ga]}$ には最適値がある。
- (2)  $P_{[Se]/[In + Ga]}$ が低い  $\rightarrow V_{se}$  および  $In_{Cu}$ の生成  $\rightarrow$  少数キャリア寿命の減少
- (3)  $P_{[Se]/[In + Ga]}$ が過剰  $\rightarrow$  ボイドの生成
- (4) 最適値は、 $P_{[Se]/[In + Ga]} = 7 - 10$
- (5) これらの結果は、CIGS/CdSヘテロ接合界面の品質の重要性を示唆している。

Ishizuka *et al.*, Prog. Photovolt: Res. Appl. 21, 544 (2013)

# Break Through 2



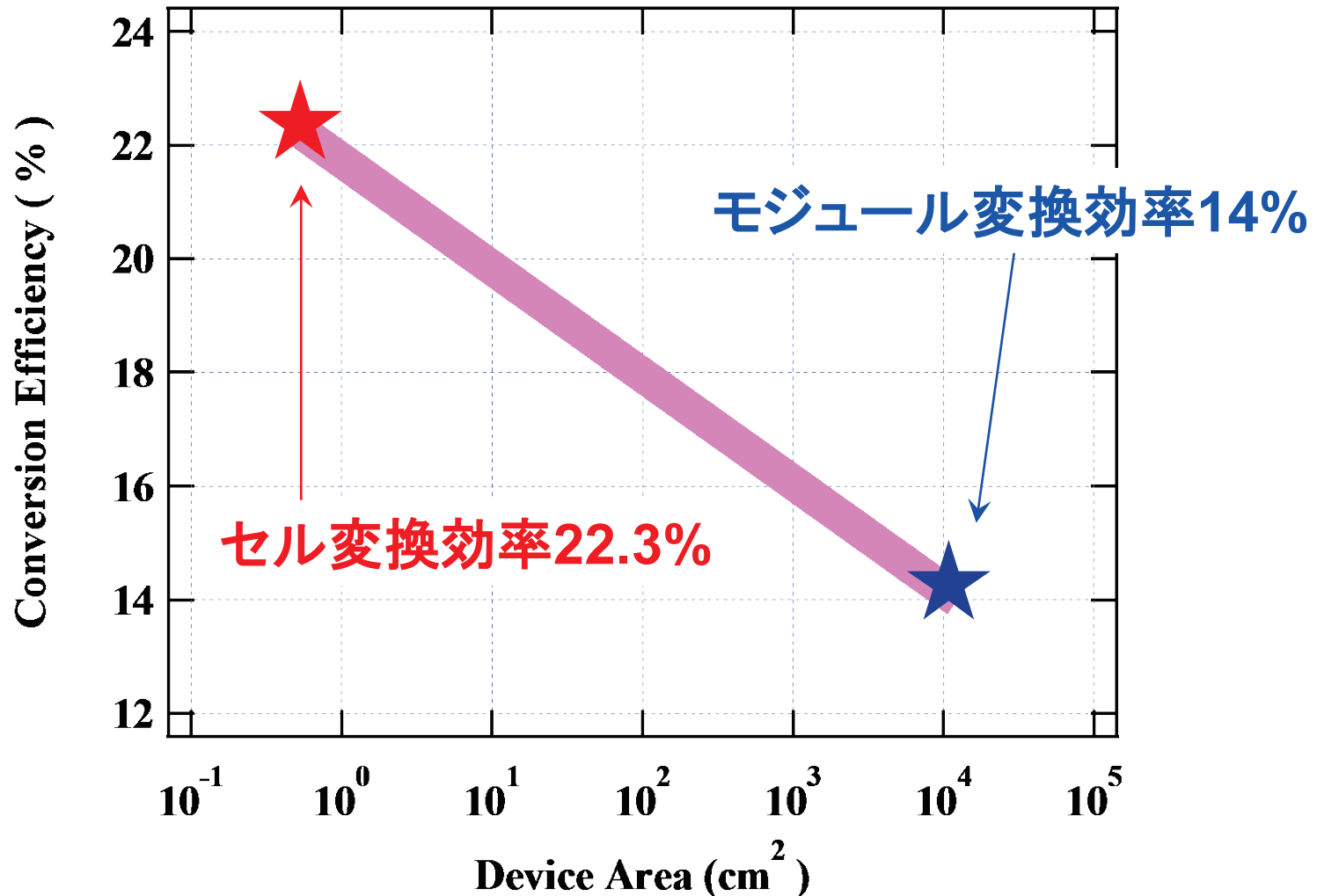
サブモジュールで $\eta = 18.3\%$ を達成(2013年)

## 研究の動機

- 1) CIGS太陽電池は**モジュールと小面積セルの性能の間に大きなギャップ**がある(次頁図)。← 深刻な問題点
- 2) 例として、**サブモジュール**(10 cm x 10 cm)と**小面積セル**(0.5 cm x 1.0 cm)の変換効率の間には、**2%程度**の差異がある。  
例：**16%**(サブモジュール) < **18%**(小面積セル)
- 3) その理由を解明し、**効率の差異を縮小する技術**を開発する必要がある。
- 4) そのために、サブモジュール(2 cm x 2 cm)と小面積セル(0.5 cm x 1.0 cm)を**同一バッチのCIGS薄膜**で作製し、両者の特性を比較・検討する。



# CIGS太陽電池のデバイス面積と変換効率の関係



モジュールと小面積セルの性能の間に大きなギャップがある ← 深刻な問題点

# サブモジュール(2 cm x 2 cm)のデバイス特性

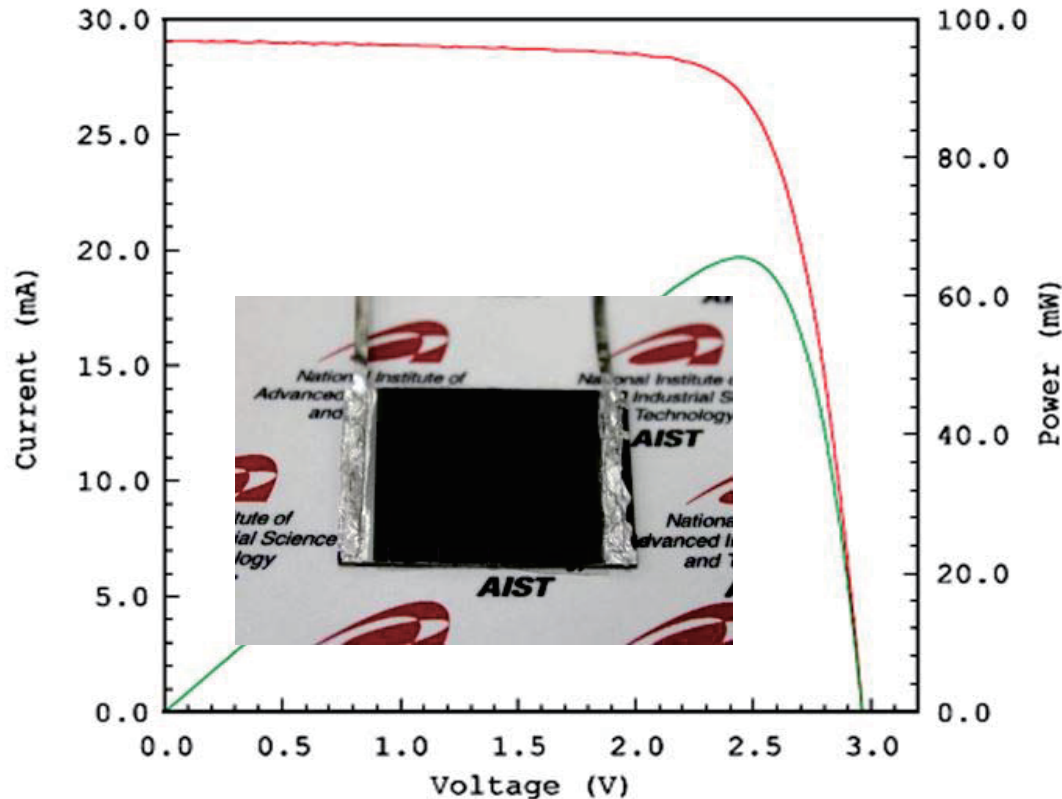
=====  
 I-V CURVE  
 IEC60904-3Ed.2 3.576 cm<sup>2</sup>(designated area)WXS-220S-20  
 =====

Date : 05 Jun 2013

Data No :  
 SQ2711-2-01

Sample No :  
 SQ2711-2

Repeat Times : 1



Isc	29.05	mA
Voc	2.963	V
Pmax	65.6	mW
Ipmax	26.97	mA
Vpmax	2.433	V
F.F.	76.2	%
Eff (da)	18.34	%
DTemp.	25.0	°C
MTemp.	24.9	°C
DIrr.	100.0	mW/cm <sup>2</sup>
MIrr.	100.0	mW/cm <sup>2</sup>

Ref. Device No  
 93307

Cal. Val. of Ref.  
 126.05 [mA at 100mW/cm<sup>2</sup>]

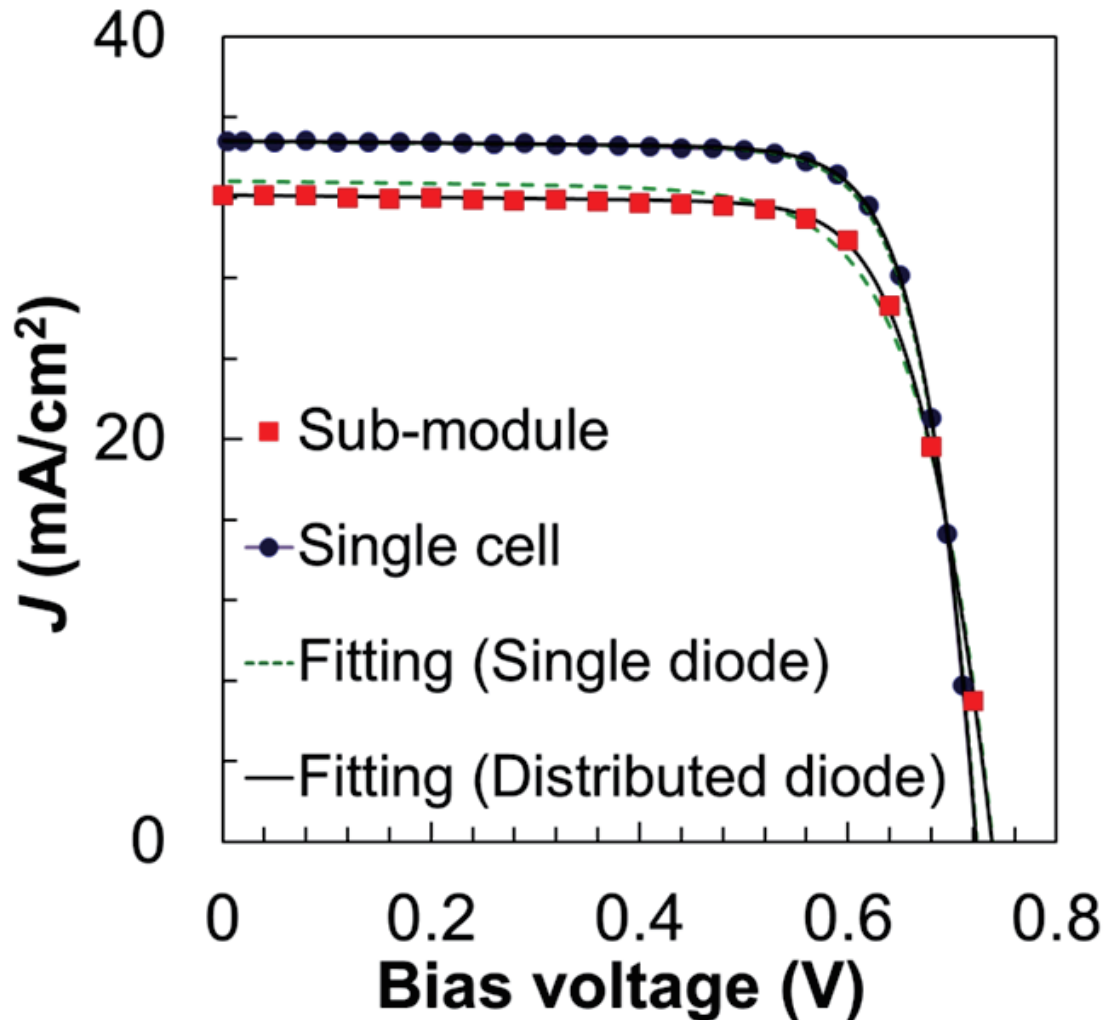
Scan Mode

Isc to Voc

達成時点では、**世界最高効率(18.3%)**のサブモジュールを作成できた



# サブモジュールと小面積セルのJ-V特性の比較



**(1)  $J_{sc}$**   
 サブモジュール < セル  
 $\Delta J_{sc}/J_{sc} = -6.6\%$

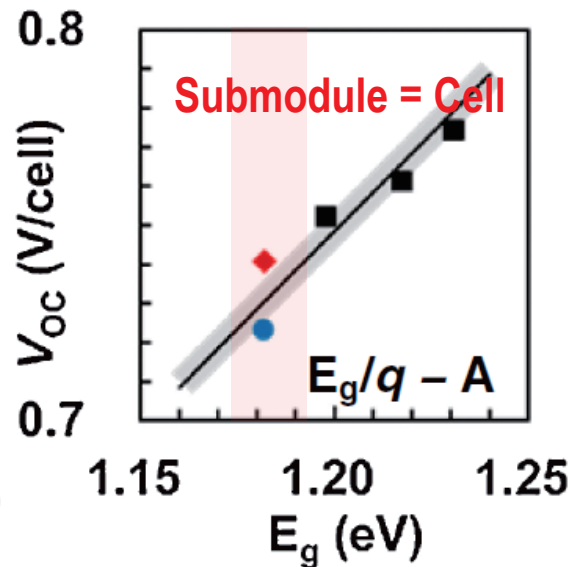
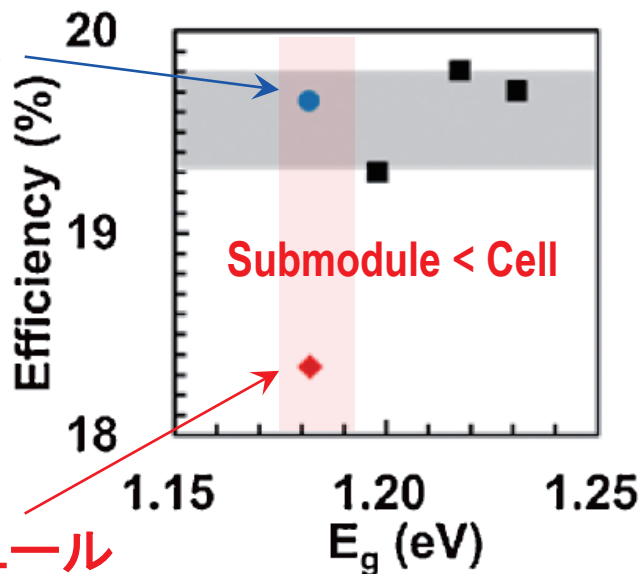
**(2)  $V_{oc}$**   
 サブモジュール = セル

**(3) FF**  
 サブモジュール < セル

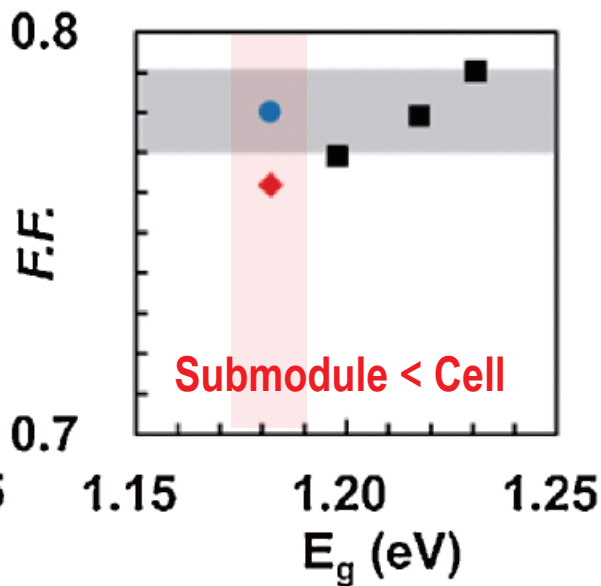
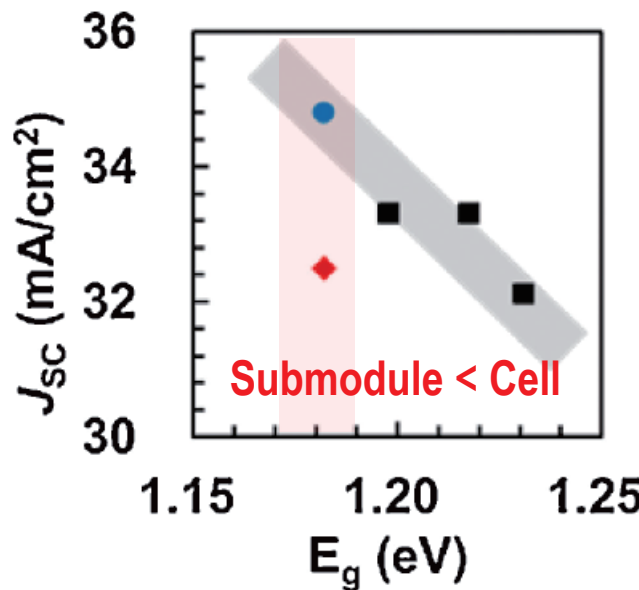
**(4) Efficiency**  
 サブモジュール < セル  
 $\Delta \eta = -1.4\%$

# サブモジュールと小面積セルのデバイス特性の比較

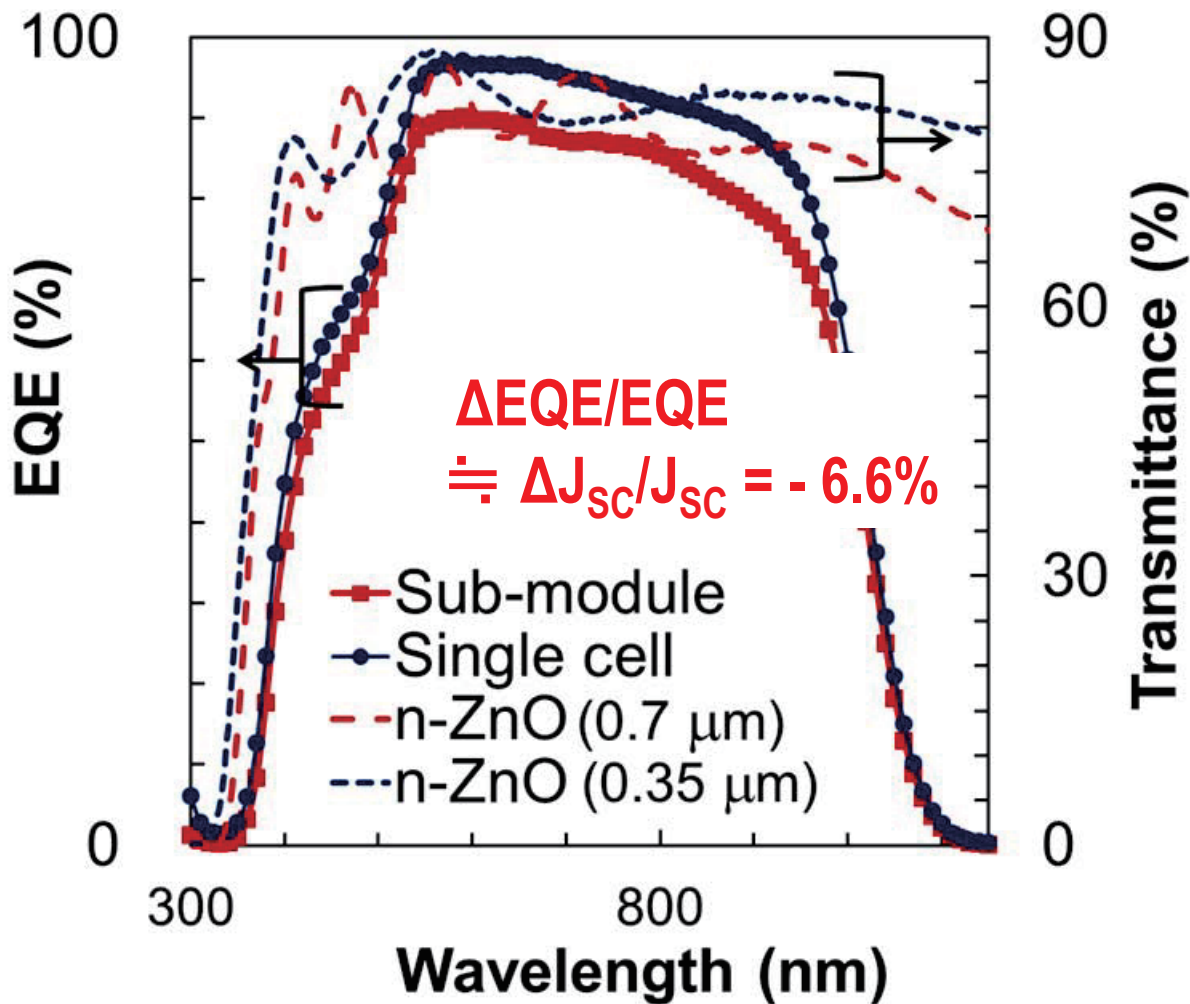
小面積セル



サブモジュール

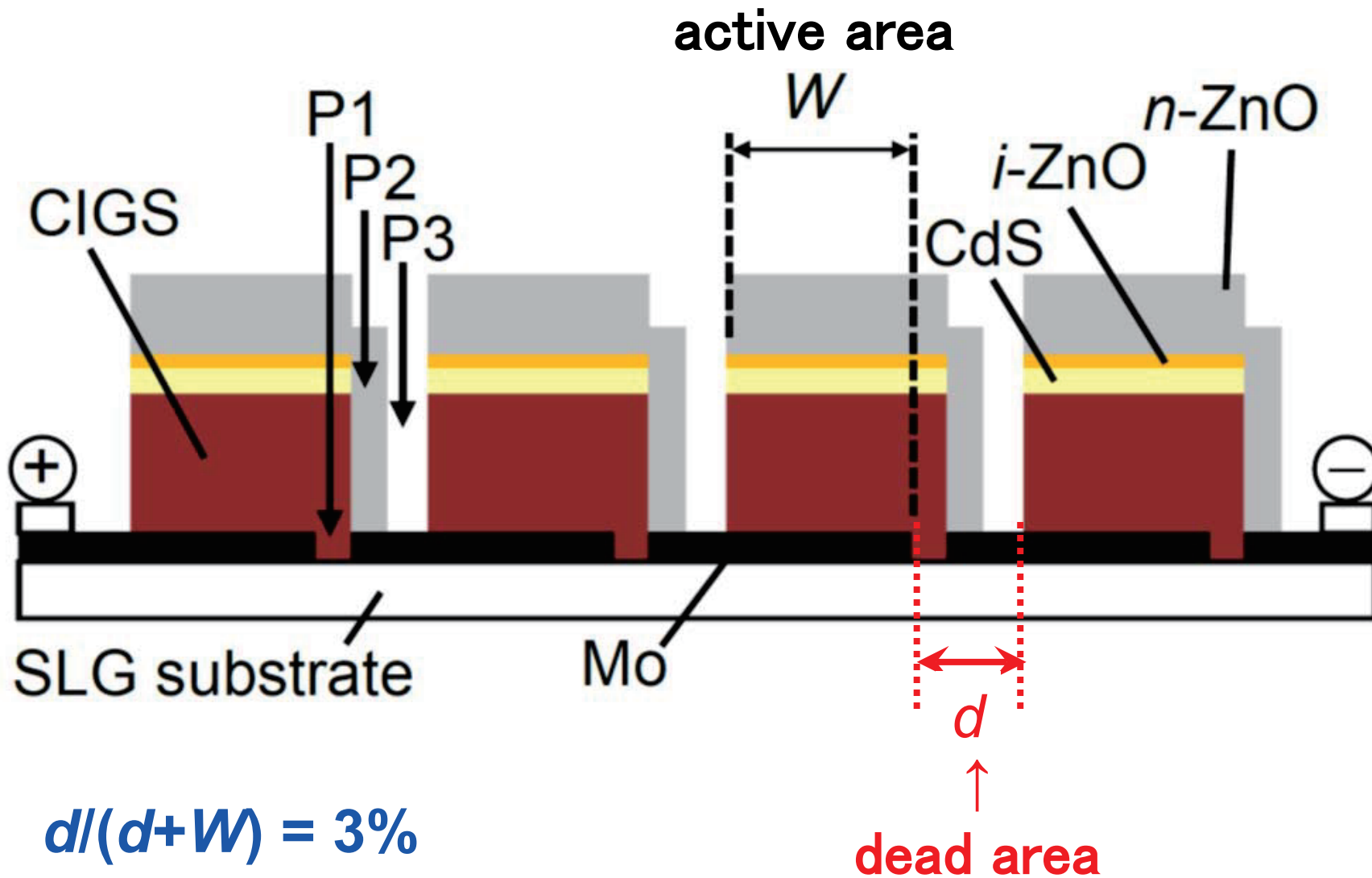


# サブモジュールと小面積セルのEQEスペクトルの比較

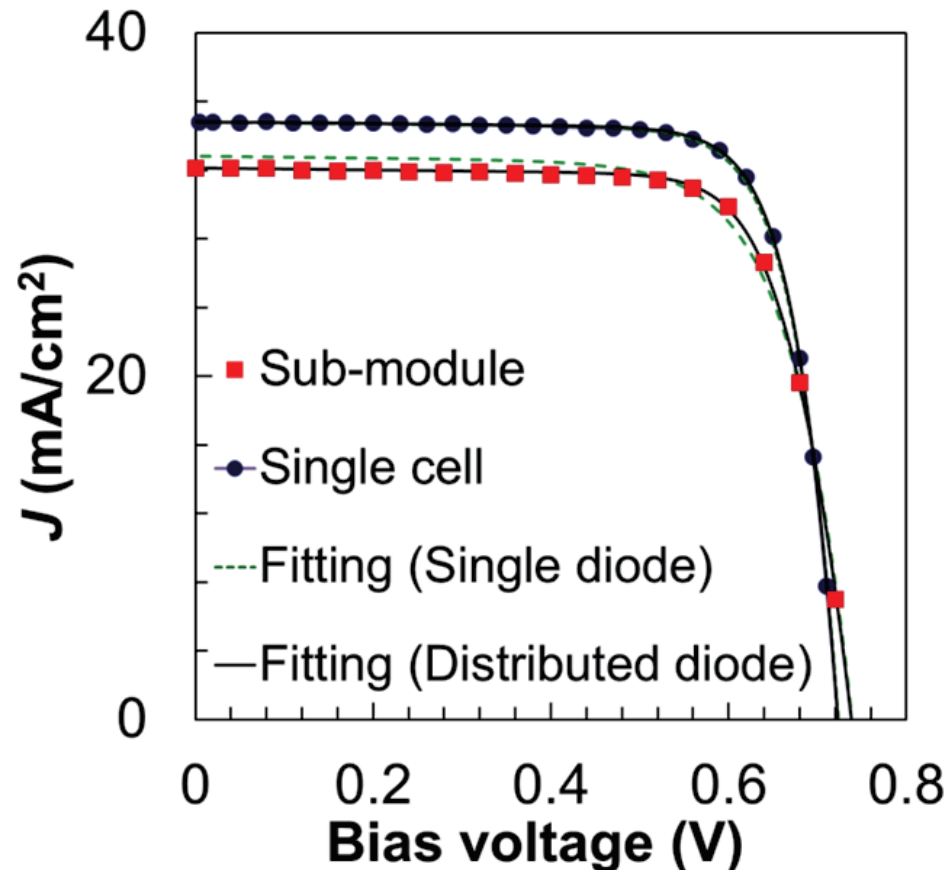


$\Delta T/T = -3.3\%$ ;  $\Delta T$ の起源はZnO:Alによる光吸収である

# 集積型デバイス構造のactive areaとdead area

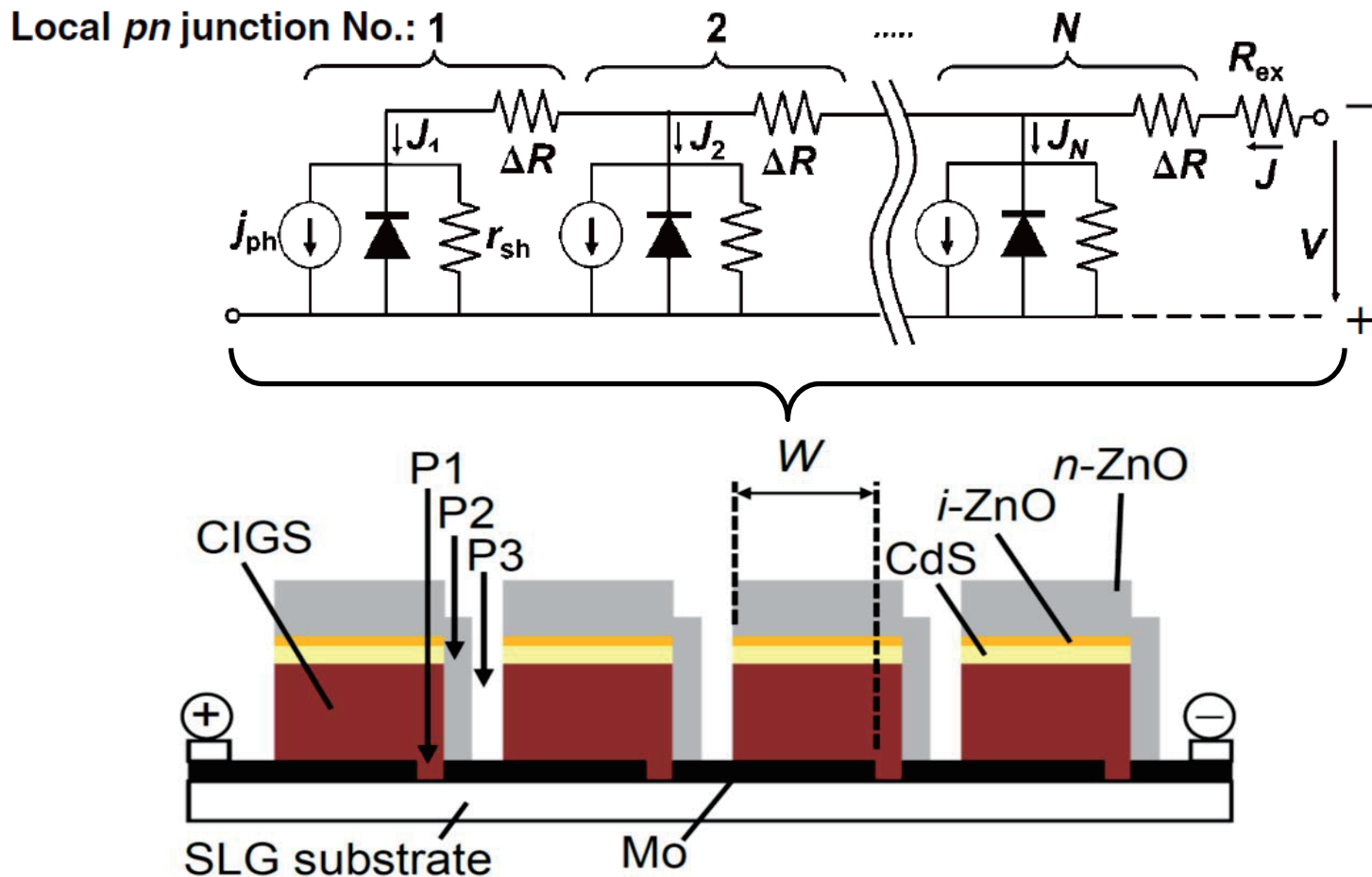


# サブモジュールと小面積セルのJ-V特性の比較



- (1)  $\Delta J_{sc}/J_{sc} = -6.6\%$  は  $\Delta T/T = 3.3\%$  および **dead area = 3%** によって理解できる。
- (2) サブモジュールのJ-V特性を単一ダイオードモデルで再現することは不可能。  
 →FFの低下を単一ダイオードモデルで説明することは不可能

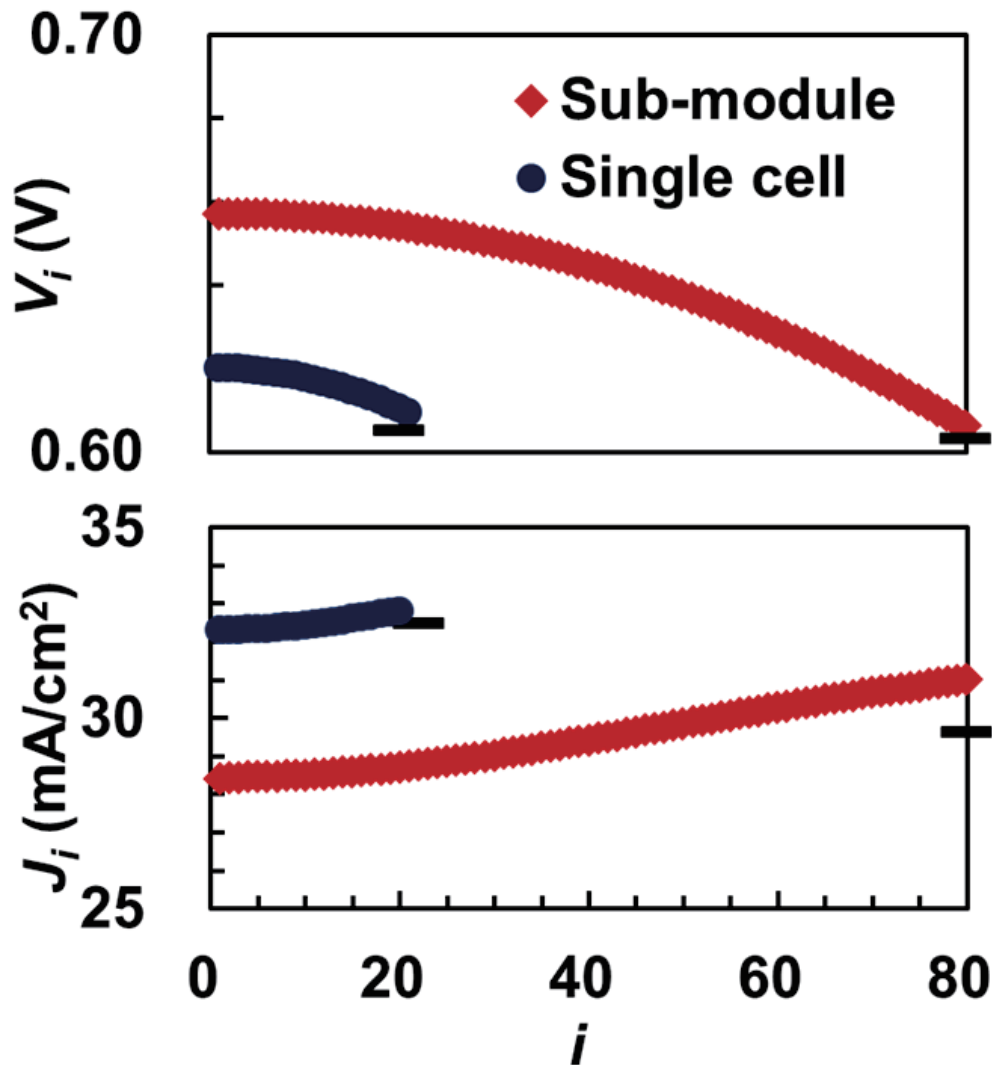
# サブモジュールのFFの低下を説明する分布ダイオード・モデル



1個のpn接合を、 $N$ 個の微小なpn接合の並列接続に分割する ( $N = 80$ )



# 分布ダイオード・モデルによる解析の結果



$V_i$ :  
 $i$ -番目の微小なpn接合の両端に発生する順方向電圧。  
 $i$ の値が減少するに従って増大する。

$J_i$ :  
 $i$ -番目の微小なpn接合が発生する最終的な光電流。  
 $i$ の値が減少するに従って減少する。

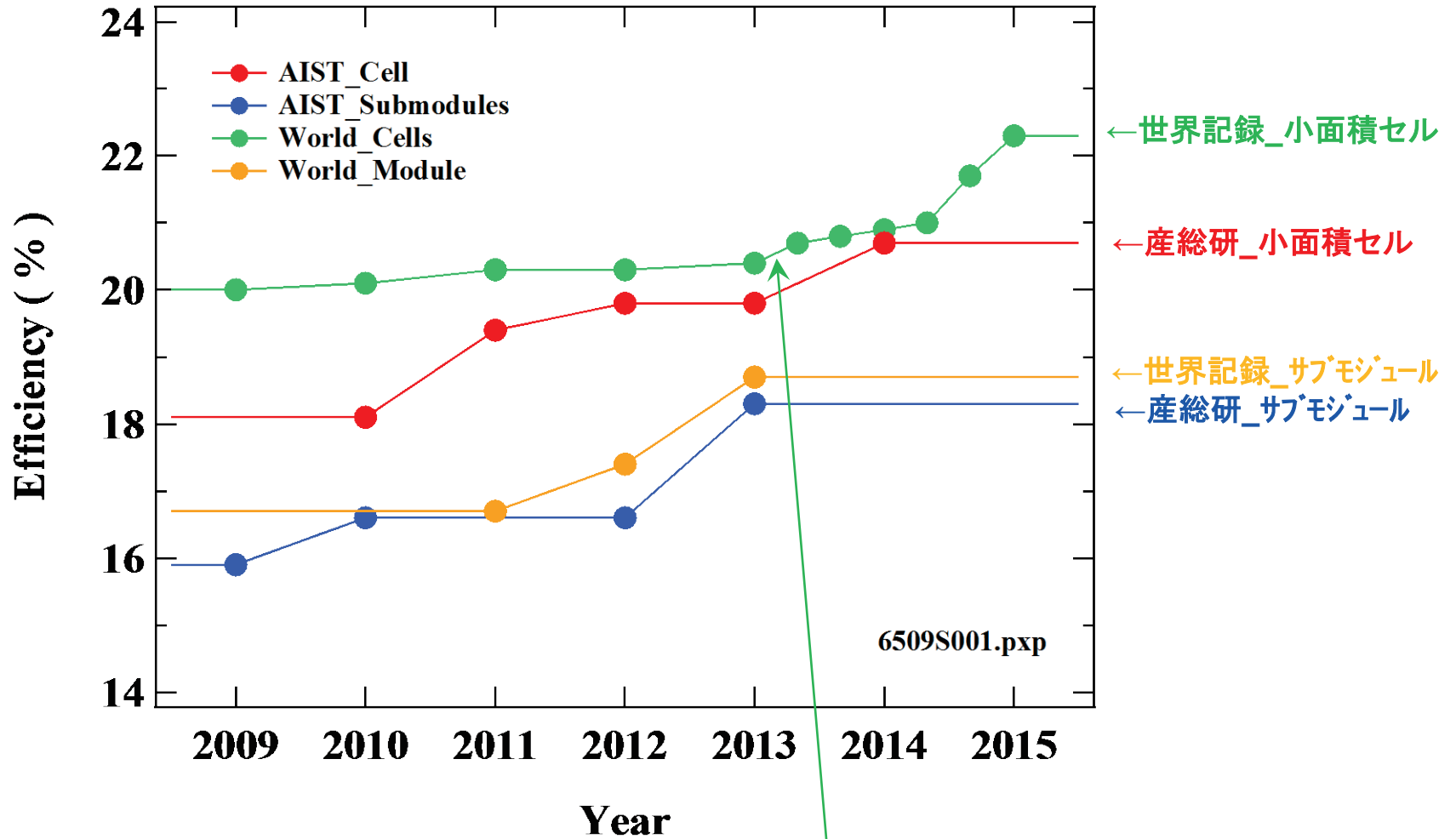
$V_i$ が増大すると $J_i$ が減少する理由は、 $V_i$ が増大すると、オードを通して逆流する電流が増大するためである。

## Break Through 2のまとめ

- 1) サブモジュールにより、 $\eta = 18.3\%$ ,  $\Delta\eta = -1.3\%$  を達成した。
- 2)  $\Delta J_{sc}/J_{sc} = -6.6\%$  は、 $\Delta T/T = 3.3\%$  および  $\text{dead area} = 3\%$  によって理解できる。
- 3) サブモジュールのJ-V特性を、**単一ダイオード・モデル**で理解することは不可能である。
- 4) サブモジュールの**FFの低下**は、**分布ダイオード・モデル**によって理解することが可能である。
- 5) この結果が示唆していることは、**TCOの性能向上**が、今後の重要な研究開発課題の一つである、ということである。

**Kamikawa et al., APEX 6,112303 (2013)**

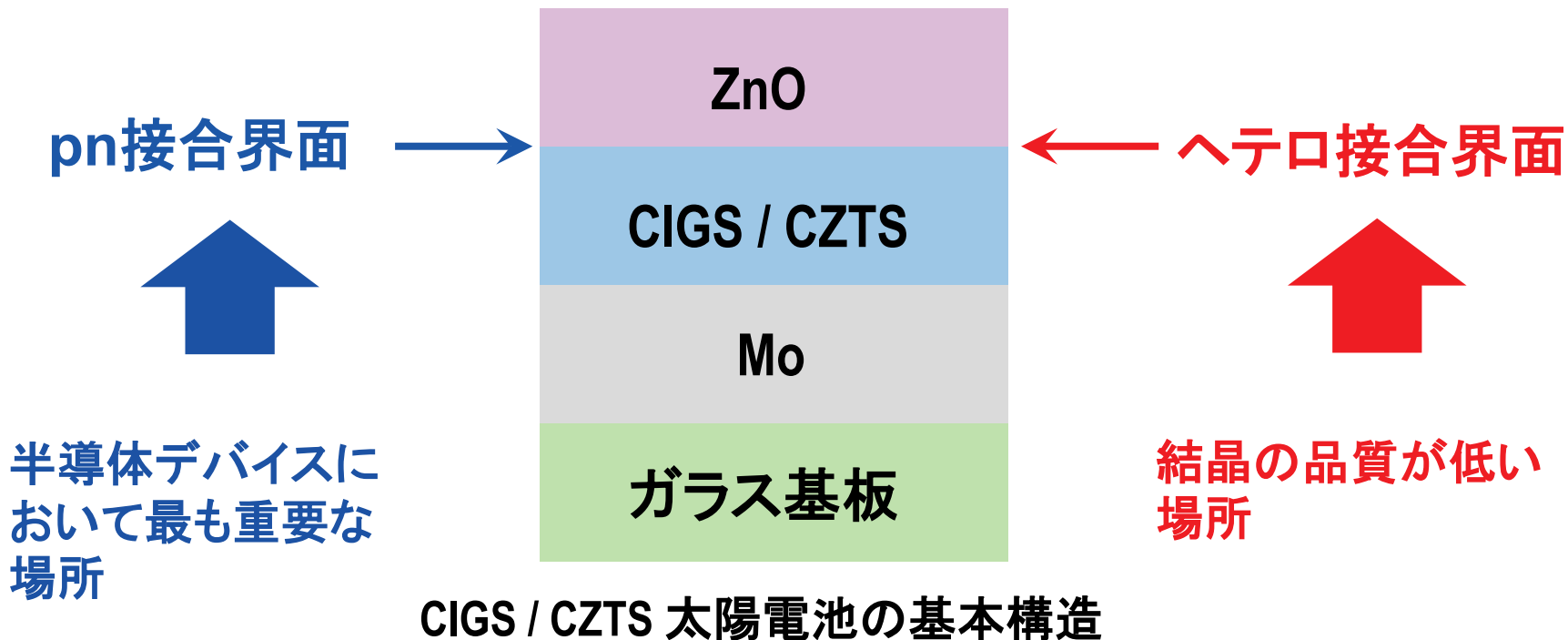
# Break Through 3



**KFの添加が性能を向上させることを発見(海外の成果)**

# 研究の背景

—化合物薄膜太陽電池に固有の技術課題—



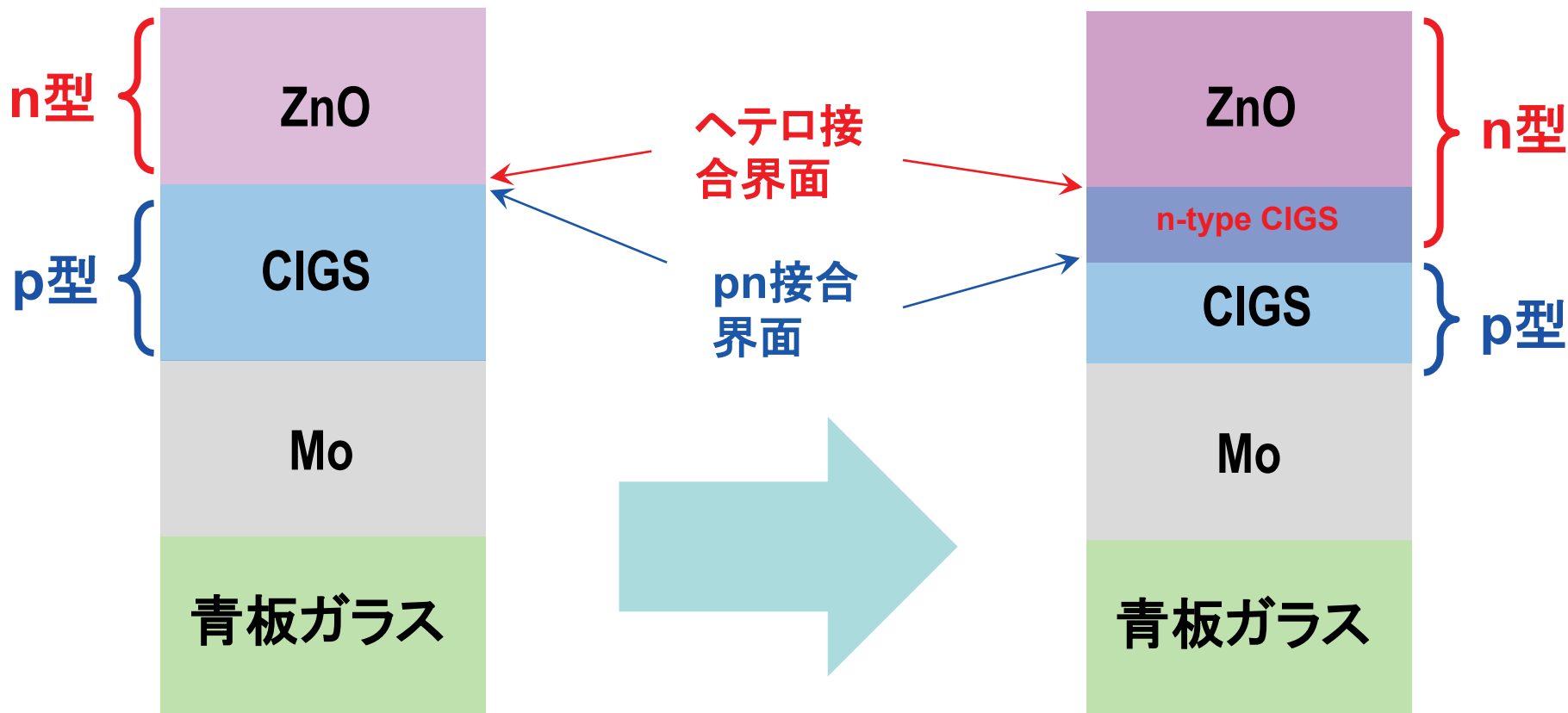
- pn接合界面とヘテロ接合界面が一致している。
- デバイスで最も重要な場所の結晶品質が低い
- キャリアの再結合が顕著となる

# その技術課題を解決する方法

CIGS層の表面近傍をn型化する



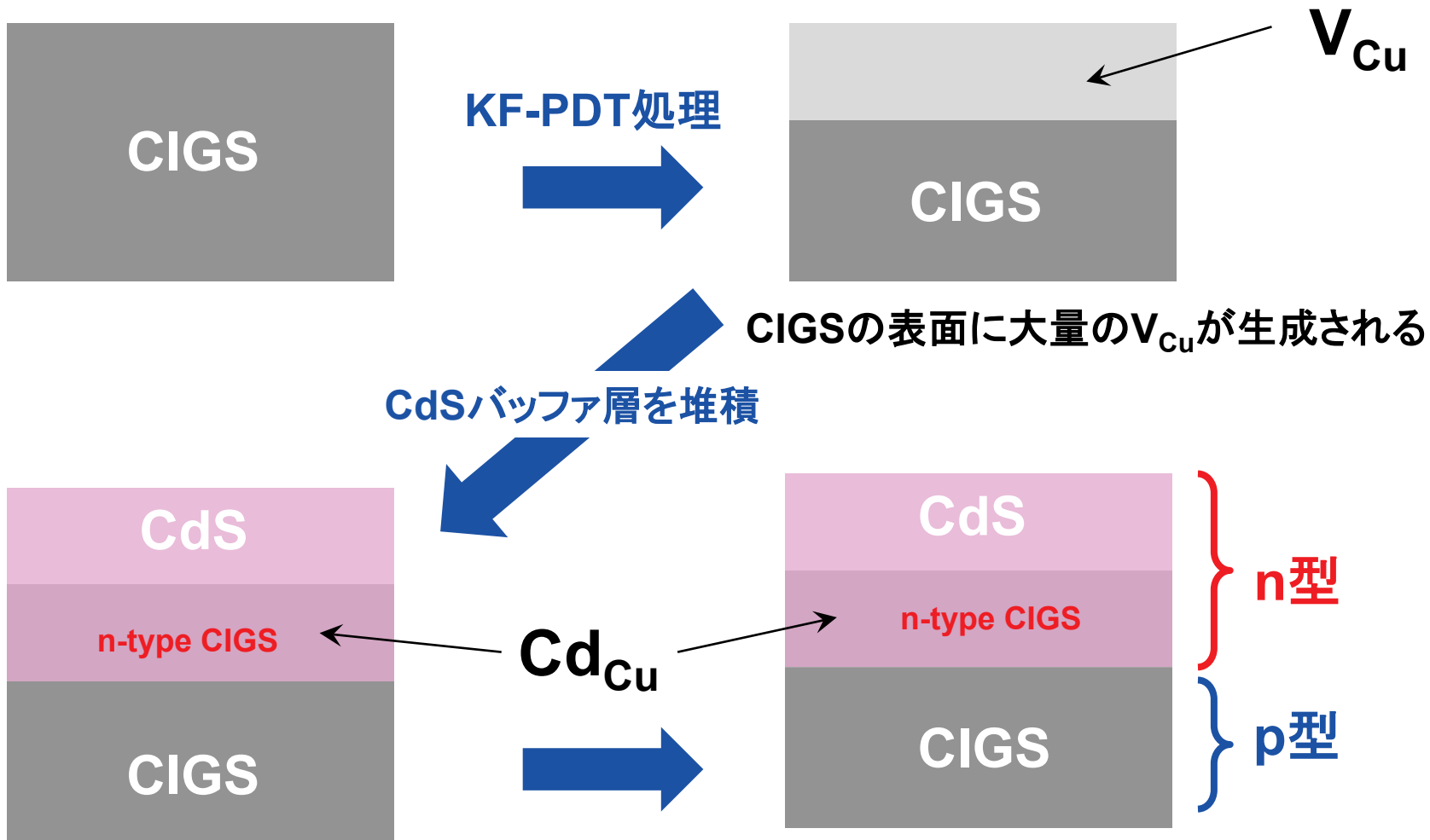
ヘテロ接合界面とpn接合界面を分離する



pn接合界面 = ヘテロ接合界面

pn接合界面 ≠ ヘテロ接合界面

# KF添加効果が高効率を生み出すメカニズム



CIGSの表面に大量の $Cd_{Cu}$ が生成される  
 $Cd + V_{Cu} \rightarrow Cd_{Cu}$

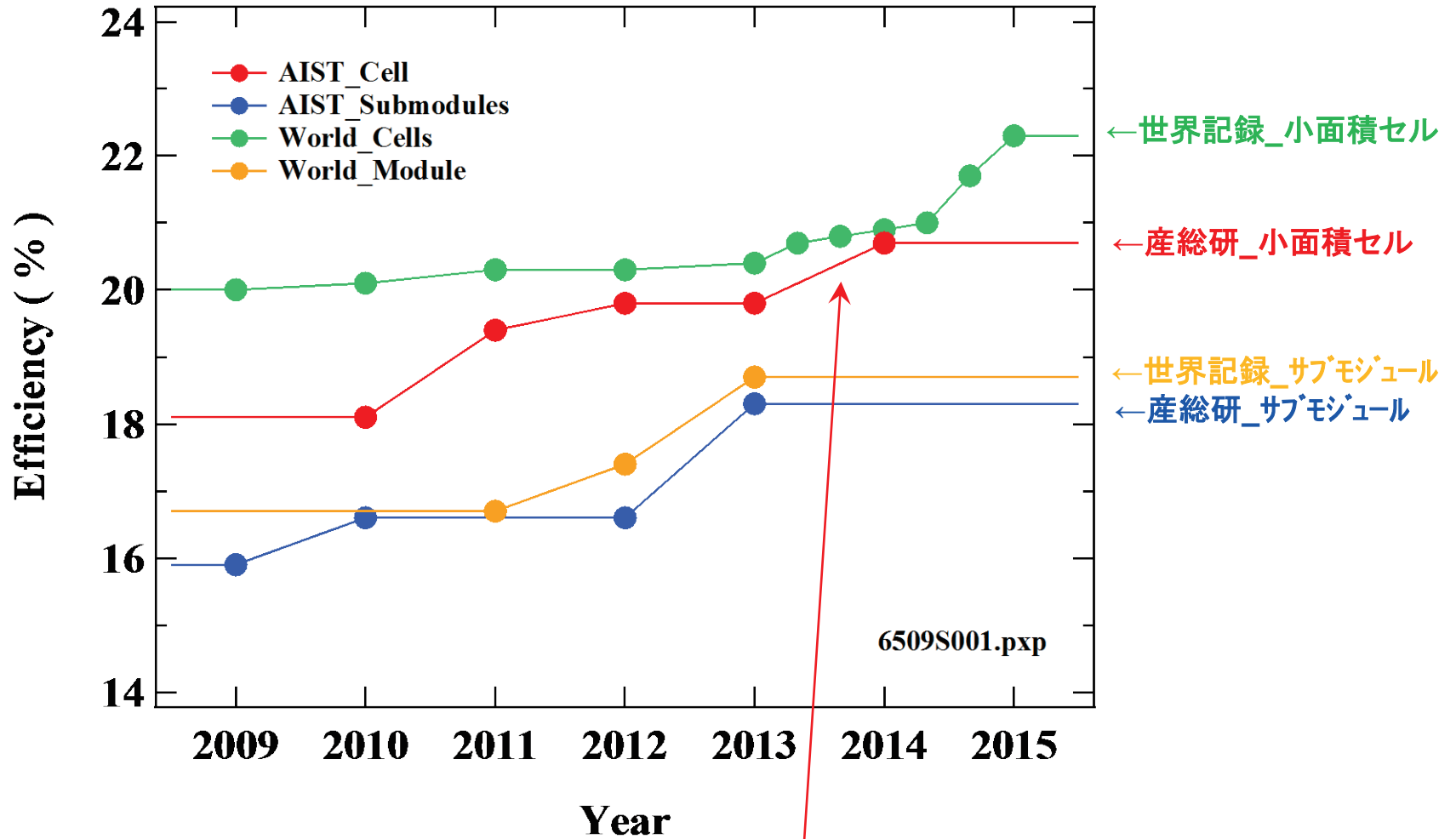
ヘテロ接合界面とpn接合が分離される

## Break Through 3のまとめ

- 1) CIGS成膜後にKFを添加する処理(KF-PDT)により、変換効率が劇的に向上することが発見された。
- 2) 改善されるデバイス特性は、主に $V_{oc}$ である。
- 3) 改善が起こる理由は、以下の①～④であると考えられる。
  - ① KF-PDTがCIGS表面に $V_{Cu}$ を生成する。
  - ② その空孔をCdが置換して $Cd_{Cu}$ が生成される。
  - ③ その結果としてCIGS表面がn型化される。
  - ④ pn接合界面とヘテロ接合界面の分離が発生する。

Chirila *et al.*, Nature Material 12, 1107 (2013)

# Break Through 4

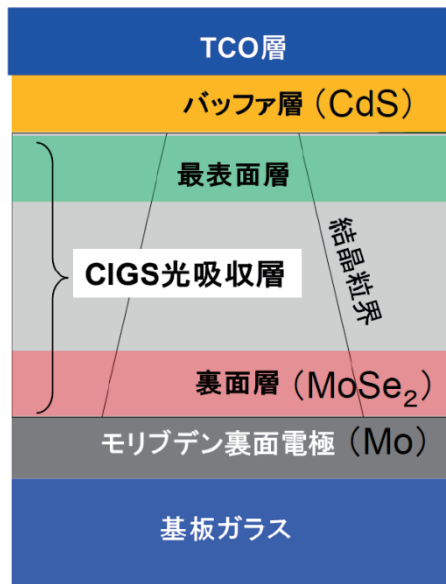


小面積セルで $\eta = 20.7\%$ を達成(2014年)

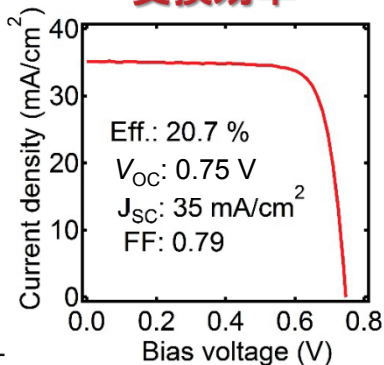


# KF-PDTによるCIGS小面積セル高効率化技術の開発

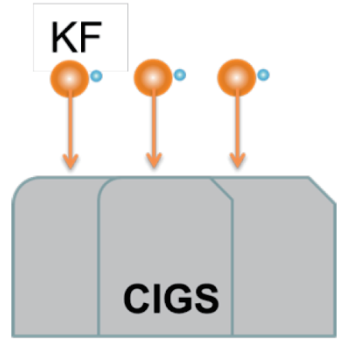
## CIGS最表面層制御技術の開発



世界最高レベルの  
変換効率

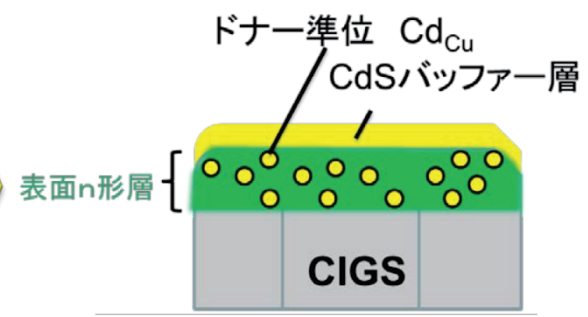


KF表面処理(真空、高温)



CdS溶液成長

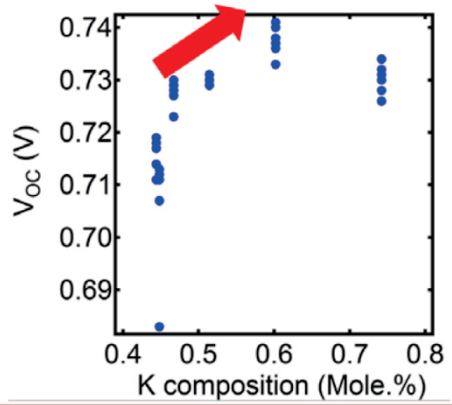
最表面層(n形)形成



KF表面処理→CdS溶液成長により  
p形CIGS表面にn形化された  
表面層を形成する手法を確立。

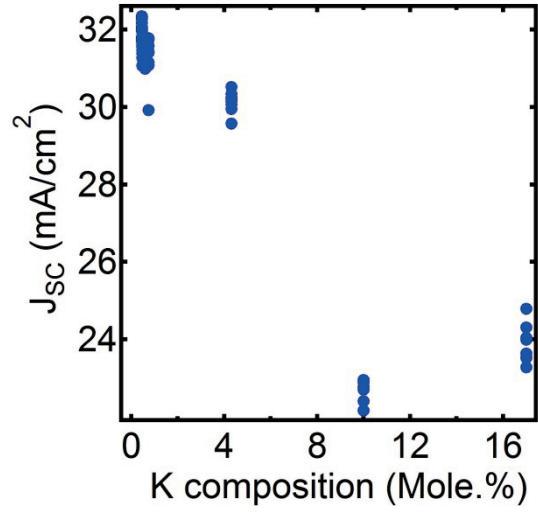
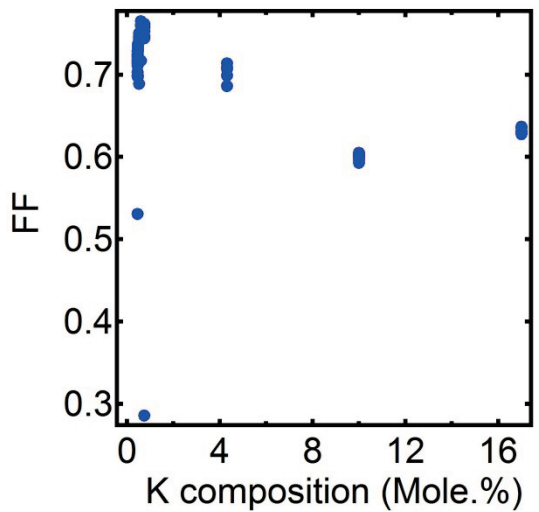
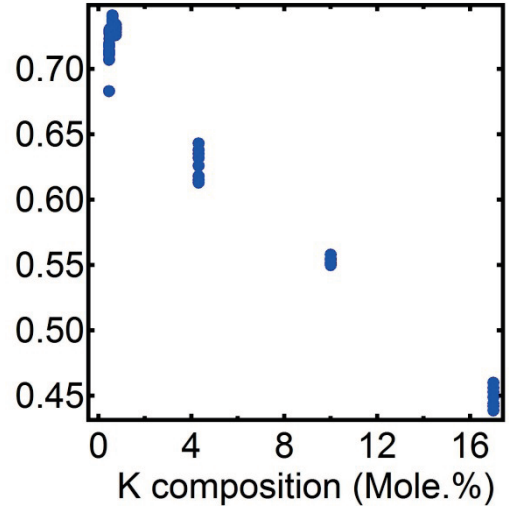
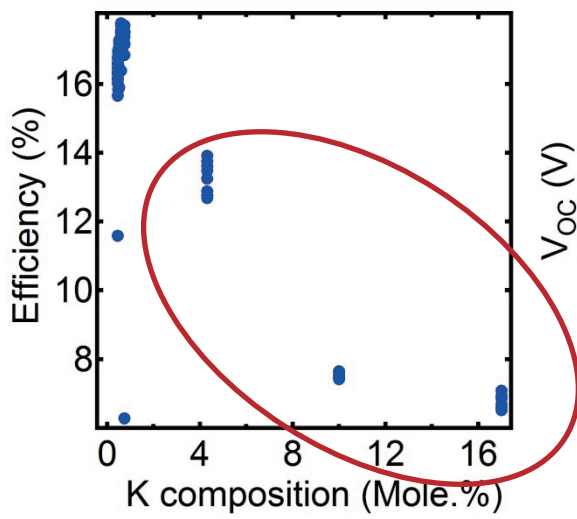
開放電圧 ( $V_{oc}$ ) の向上

世界最高レベルの高い変換効率  
(20.7%)を実現した。

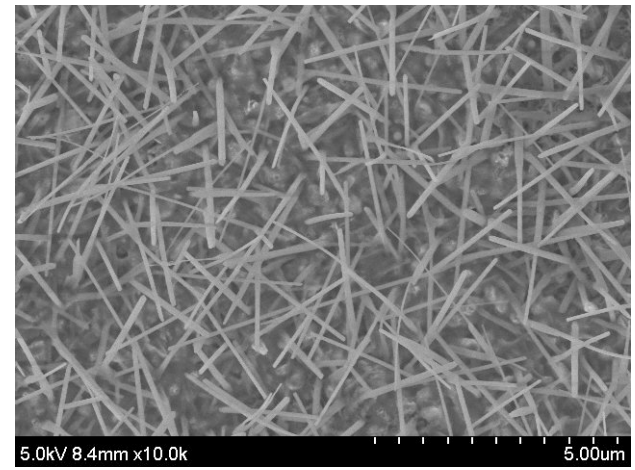
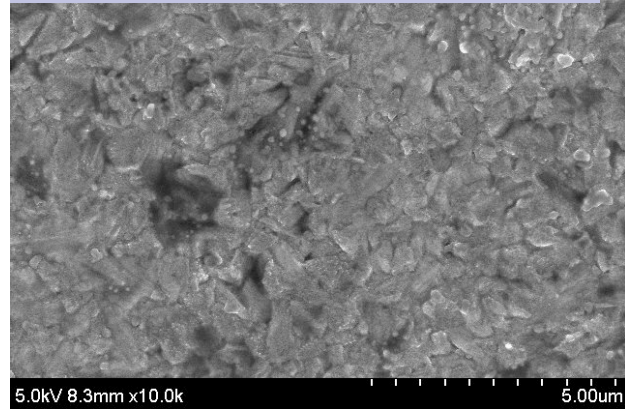


【課題】 より詳細なメカニズムの解明と  
知見に基づく本質的な界面制御技術の開発を目指す。

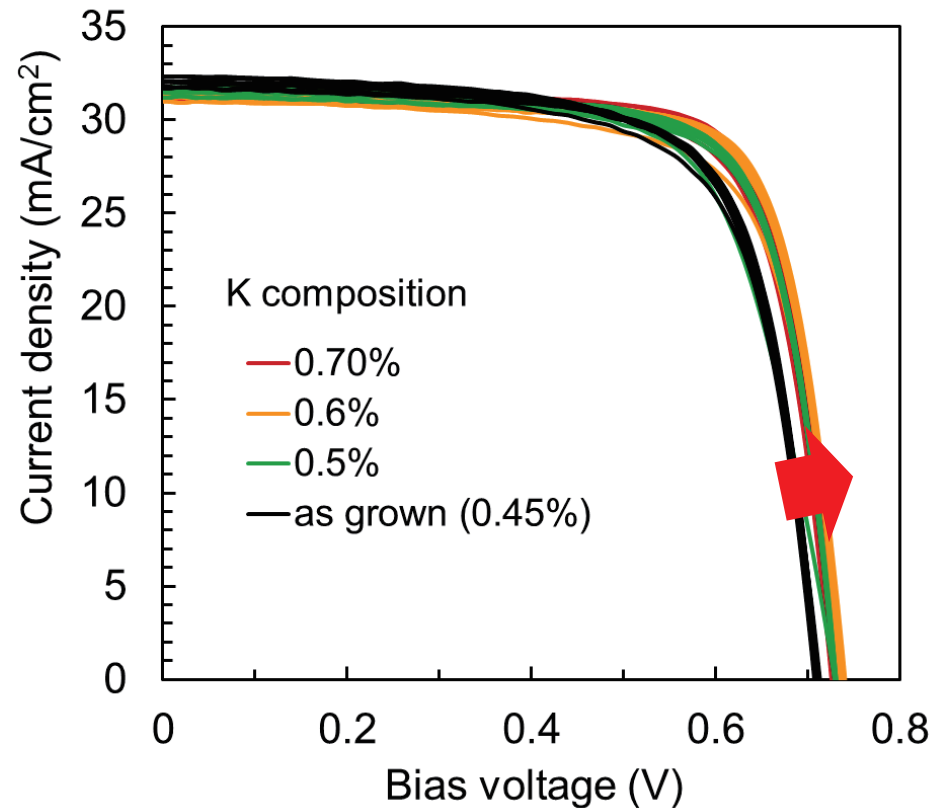
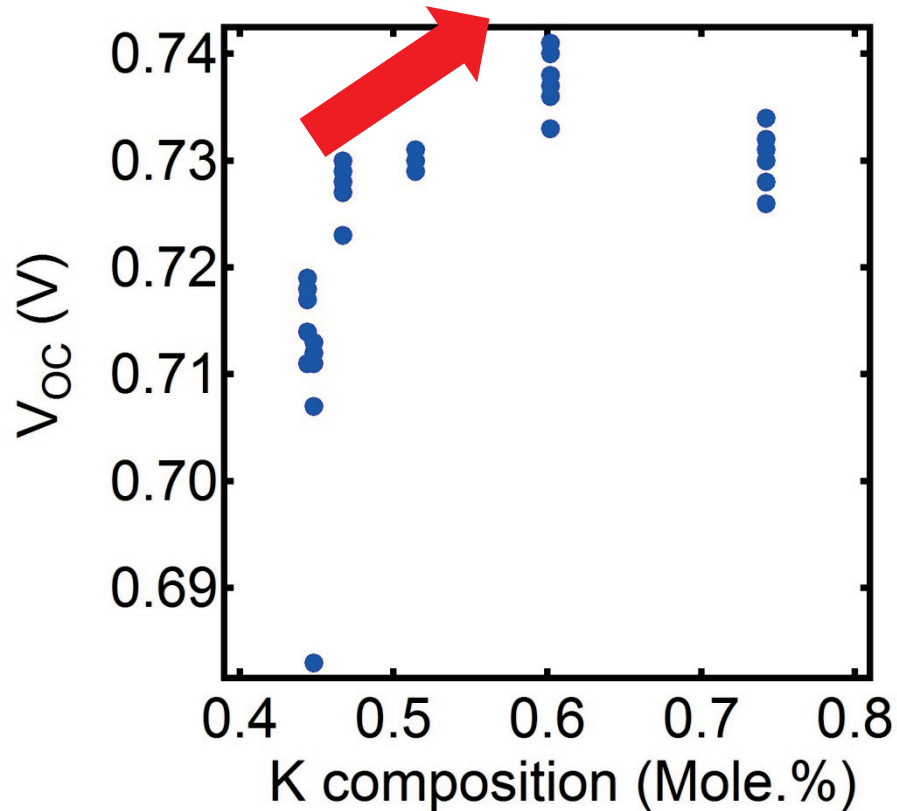
# KF供給過剰の場合



K供給が過剰な場合  
表面腐食やウィスカー成長  
により、界面品質が低下。



# KF-PDT(最適条件付近)と太陽電池特性



最適条件KF-PDTにより、開放電圧( $V_{OC}$ )の改善が見られた。

## Break Through 4のまとめ

KF表面処理(KF-PDT: KF-post deposition treatment)におけるKF添加量の最適化を行った。

### 【供給過剰な場合】

供給量が過剰な場合には、CIGS表面にウィスカー成長や表面腐食等が見られた。また、*pn*接合品質は劣化し、太陽電池特性は顕著に低下した。

### 【最適供給条件】

逆方向飽和電流密度( $J_0$ )が改善した。(pn接合品質が向上)  
CV測定により算出されるキャリア濃度( $N_{CV}$ )が増加した。

→ 開放電圧( $V_{OC}$ )が改善した。

## Break Through 4以降の進展(産総研)

Mo表面の酸化状態が太陽電池性能に及ぼす影響の研究

ポスターセッション No.27

上川由紀子: CIGS太陽電池の高効率化技術の開発

CIGS太陽電池のスクライブ部分が太陽電池性能に及ぼす影響の研究

ポスターセッション No.24

西永慈郎: 大気下におけるCIGS太陽電池の効率劣化の解析

高効率CGS太陽電池の研究

トピックス講演

石塚尚吾: ワイドギャップCIGS太陽電池の高効率化に向けた界面制御技術

## まとめ

- 1) 2010年以降、いくつかの**Break Through**が達成された。
- 2) 産総研が到達している変換効率は、**小面積セル**では**20.7%**であり、**サブモジュール**では**18.3%**である。
- 3)  $P_{[Se]/[In + Ga]}$ を制御し、CIGS表面の**ボイド生成**を抑制することが、高効率化に有効である。→ **Break Through 1 & 2**
- 4) **KF-PDT**は、CIGS太陽電池の高効率化に非常に有効である。→ **Break Through 3 & 4**