

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

太陽光発電研究センター

化合物薄膜チーム

石塚 尚吾

研究背景

ワイドギャップCIGS
で更なる高効率化を
目指す

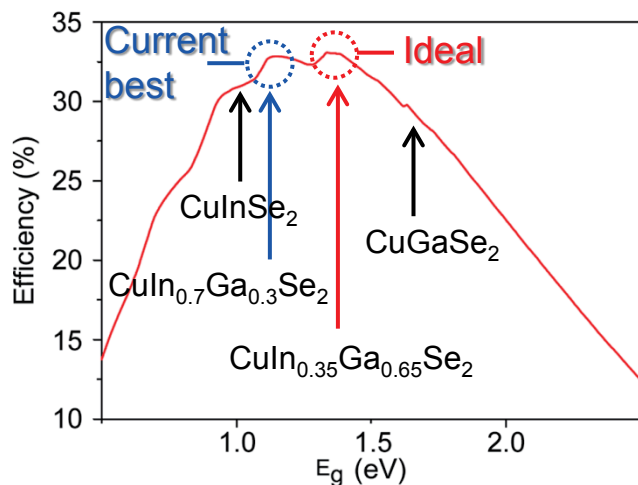
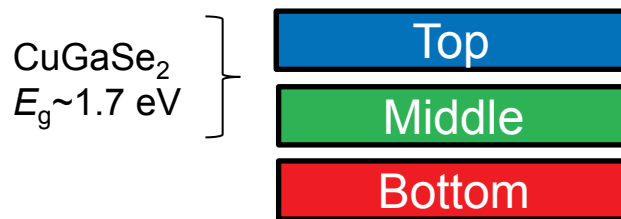


Fig. Theoretical efficiency vs E_g

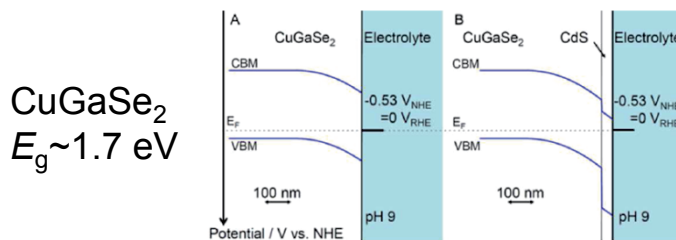
S. Siebentritt, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 1471 (2011).

CuGaSe₂ (CGS)の研究意義

1. ワイドギャップ(~1.4 eV) CIGSの出発材料
2. タンデム型太陽電池のトップセル材料としての可能性



3. 水素エネルギー分野への展開(水分解による水素生成用材料)



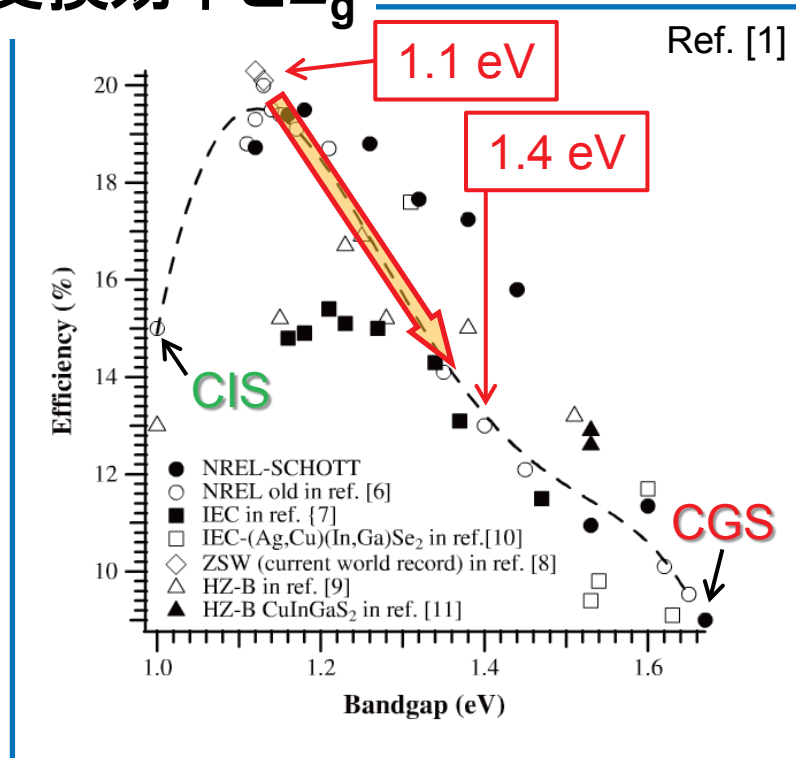
CuGaSe₂
 $E_g \sim 1.7$ eV

M. Moriya, *et al.*, *JACS* **135**, 3733 (2013).

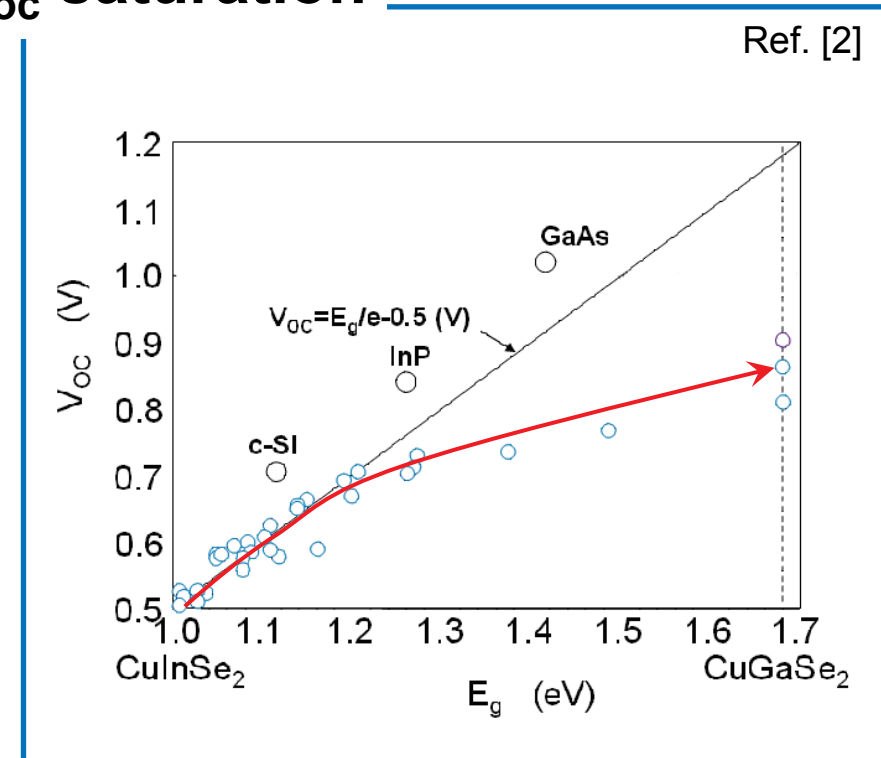
CuGaSe₂ (CGS) 太陽電池

V_{oc} と FF 値の改善が課題

変換効率と E_g



V_{oc} saturation

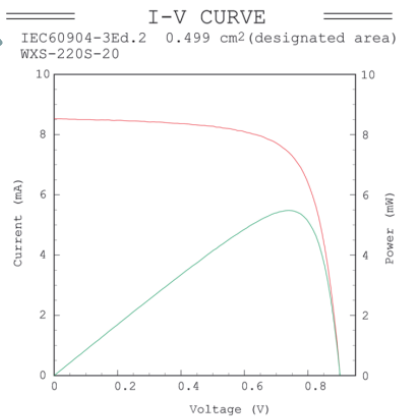


- [1] M. A. Contreras, *et al.*, *Prog. Photovoltaics* **2012**, 20, 843.
 [2] H.-W. Schock, *et al.*, *Proc. 16th EU-PVSEC* 2000, pp. 304.

CIGS太陽電池と比較してCGS太陽電池のFFは、、、

η (%)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	Note	Ref.
9.7	0.946	15.5	0.665	Single crystalline CGS (In-house measurement)	Univ. Konstanz [1]
9.5	0.905	14.9	0.708	Record (2003 - 2013)	NREL [2]
7.0	0.922	14.5	0.523	Modified CdS buffer	HMI [3]
9.0	0.795	16.4	0.692	High-temperature growth	NREL [4]
11.0*	0.901	17.1	0.713	Record (2013 - present)	AIST [5]

*Current certified record efficiency for CuGaSe₂ solar cells



Date : 17 Jun 2013
 Data No : EQ0840-5-2-1
 Sample No : EQ0840-5-2
 Repeat Times : 1

I_{sc} 8.53 mA
 V_{oc} 0.901 V
 P_{max} 5.48 mW
 I_{pmax} 7.41 mA
 V_{pmax} 0.740 V
 F.F. 71.3 %
 Eff (da) 10.98 %
 DTemp. 25.0 °C
 MTemp. 25.3 °C
 DIrr. 100.0 mW/cm²
 MIrr. 100.3 mW/cm²

Scan Mode
 Isc to Voc

- [1] M. Saad, *et al.*, *Appl. Phys. A* **62**, 181 (1996).
- [2] D. L. Young, *et al.*, *Prog. Photovolt.* **11**, 535 (2003).
- [3] R. Caballero, *et al.*, *J. Phys. Cond. Mater.* **19**, 356222 (2007).
- [4] M. A. Contreras, *et al.*, *Prog. Photovolt.* **20**, 843 (2012).
- [5] S. Ishizuka, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 143903 (2013).

State-of-the-art CuGaSe₂ solar cell

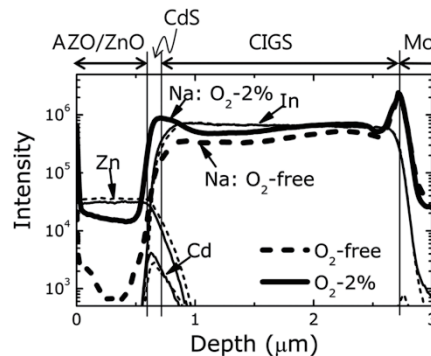


アニール効果の報告例

CIGS

✓ 大気アニールで性能向上^[1-2]

✓ TCO 製膜時に酸素導入で性能向上 (V_{OC} , J_{SC} & FF すべて改善)^[3]
⇒Na拡散を促進^[3]



- ① 界面再結合の抑制
- ② いわゆる「Na効果」の促進による改善

- [1] E. Moons, *et al.*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **43**, 73 (1996).
 [2] Y.-D. Chung, *et al.*, *Curr. Appl. Phys.* **11**, S65 (2011).
 [3] K. Lee, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 083906 (2014).

CGS

✓ V_{OC} は改善。一方で FF は劣化する場合が多い^[4,5]

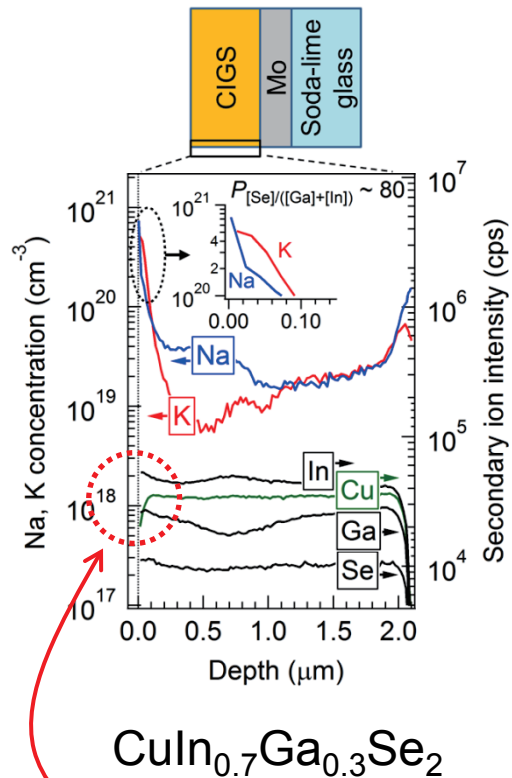


界面？バルク？バンドオフセット
以外に FF 低下の原因は？
CIGSと何が違う？

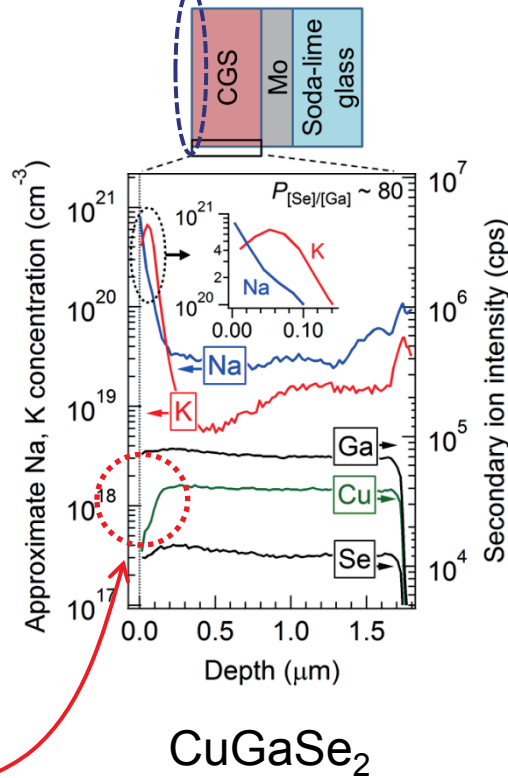
- [4] M. Saad, *et al.*, *Proc. First WCPEC*, Hawaii, (1994) pp. 214.
 [5] H.-W. Schock, *et al.*, *Proc. 16th EUPVSEC*, Glasgow (2000) pp. 304

CIGSとCGSの大きな違い(三段階法製膜による)

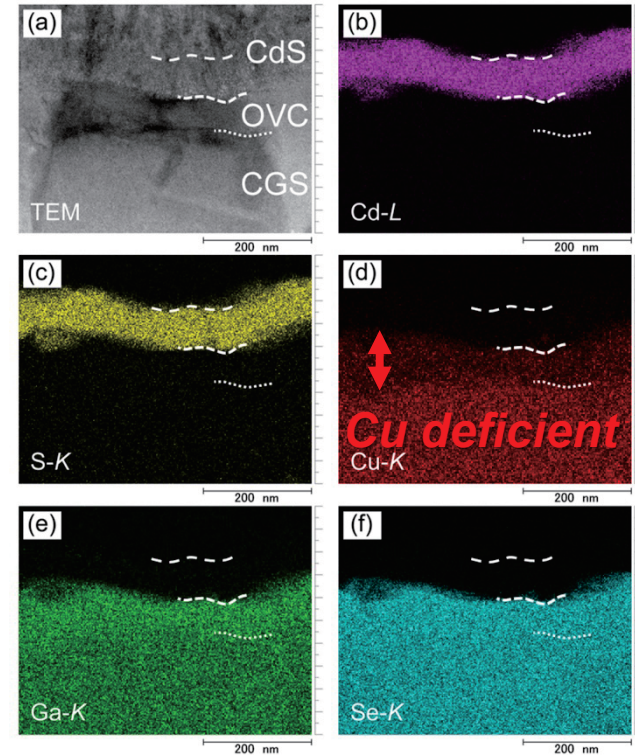
CIGS



CGS



TEM-EDX

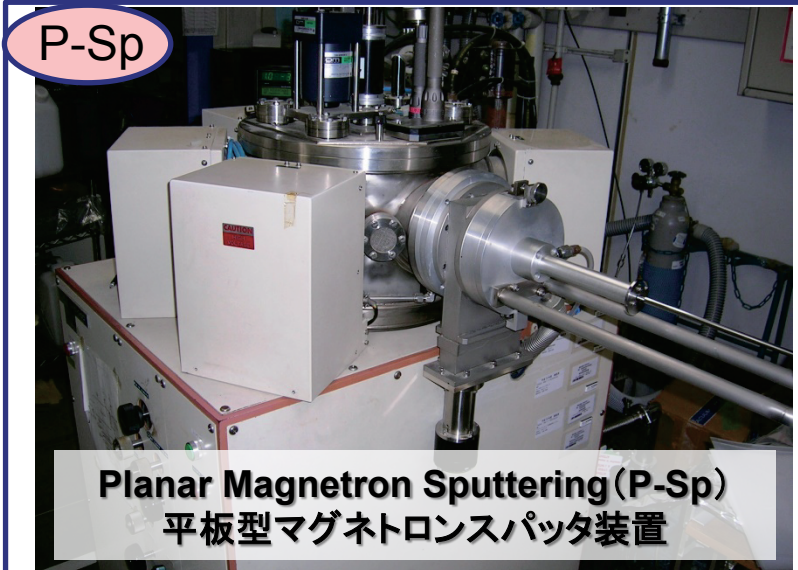


CdS/CuGaSe₂ Interface

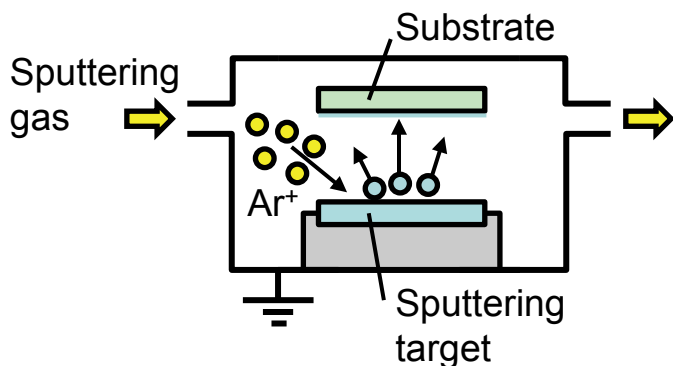
Cu-deficient layer

- S. Ishizuka, et al., *Appl. Phys. Lett.* **104**, 031606 (2014).
 S. Ishizuka, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 14123 (2014).

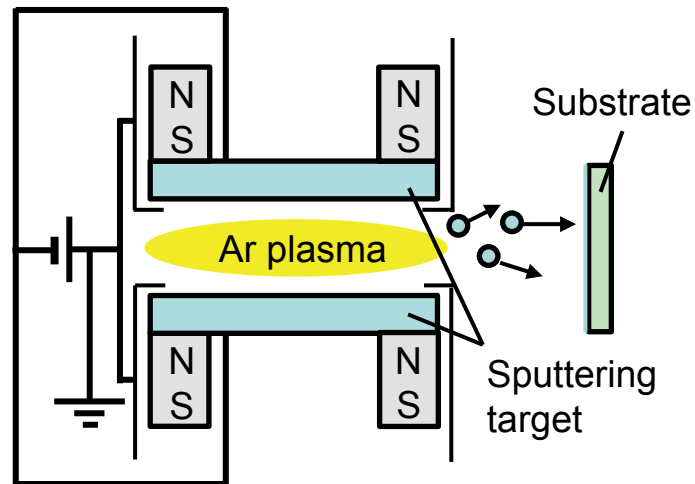
実験



一般的なスパッタ装置

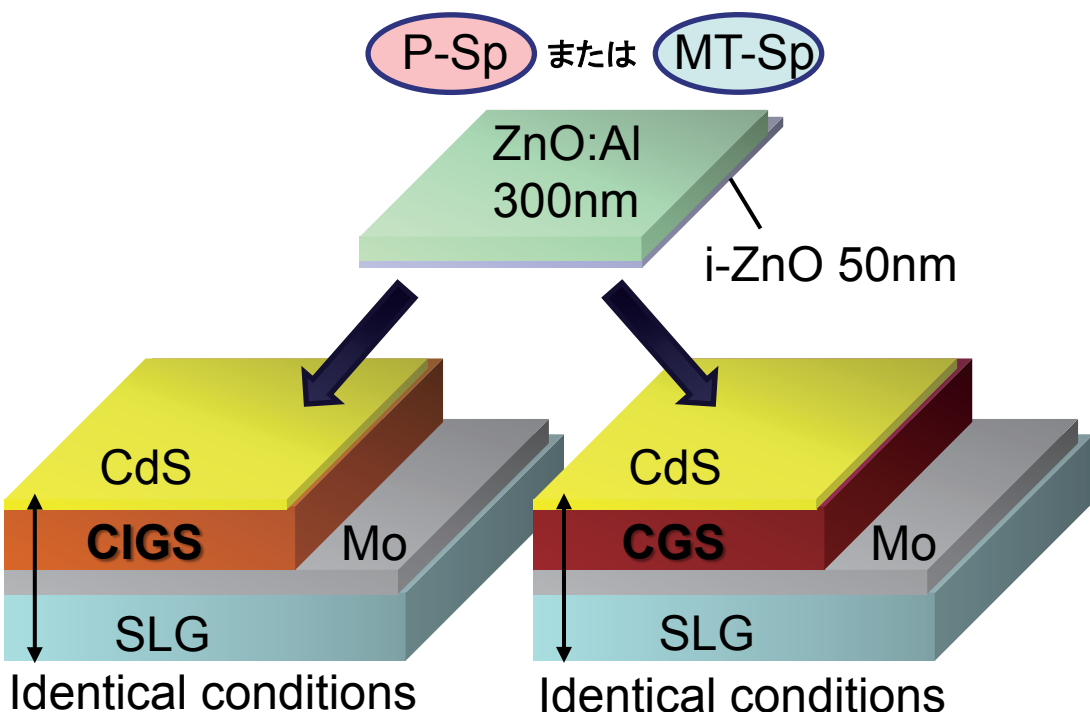


低温製膜、低ダメージ化が可能



実験

- ・ソーダライムガラス→CdSまでを同一条件で作製
- ・透明電極層(TCO) i-ZnO/ZnO:Alを異なる条件で製膜



TCO 製膜条件

酸素導入

P-Sp: なし

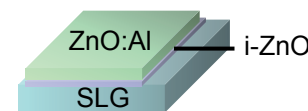
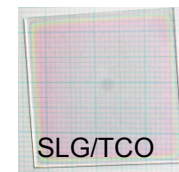
MT-Sp: あり (Ar:O₂~100:1 [i-ZnO])
(Ar:O₂~100:0.4 [ZnO:Al])

基板温度 (T_{sub})

P-Sp: ~150°C (plasma exposure)

MT-Sp: 180°C (controlled)

同等の光学 & 電気特性

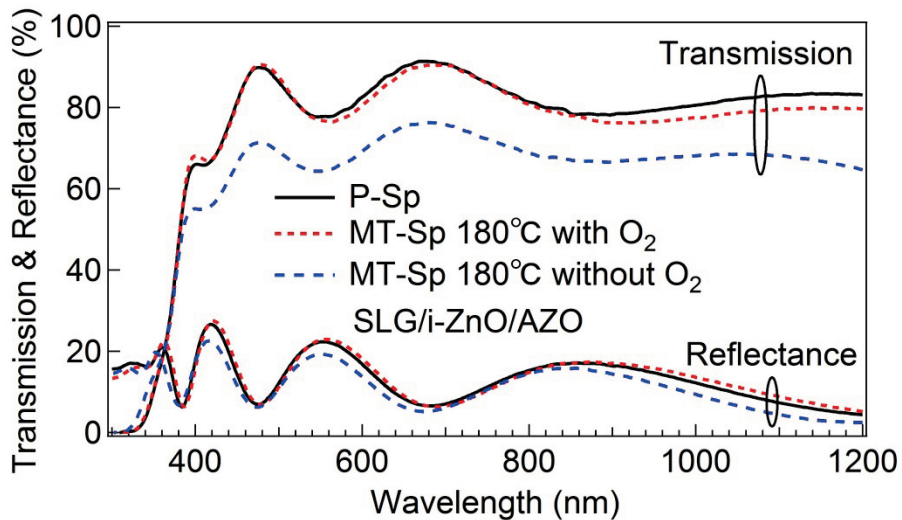


$$R_{sheet} \sim 30 \Omega/\square, \text{ ZnO:Al } \rho \sim 1.0 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm},$$

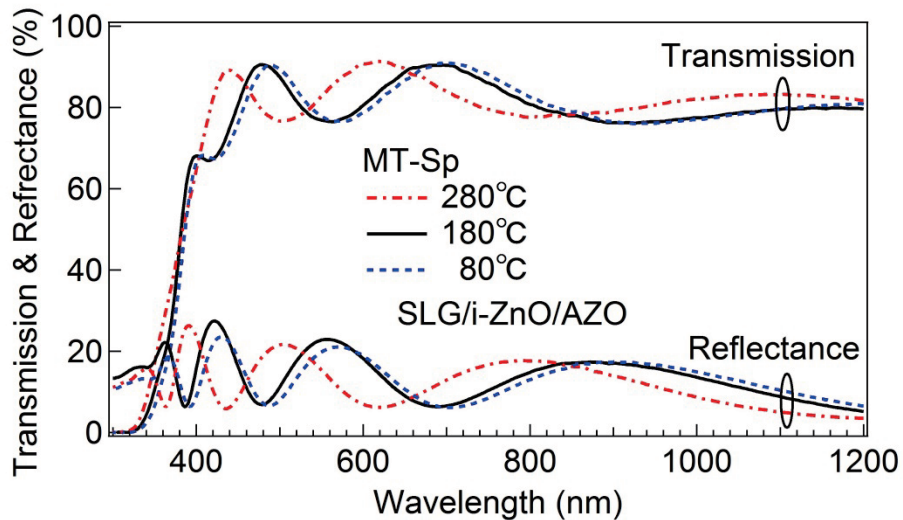
$$\mu \sim 15\text{-}20 \text{ cm}^2/\text{Vs}, N \sim 3.5\text{-}4.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$$

実験

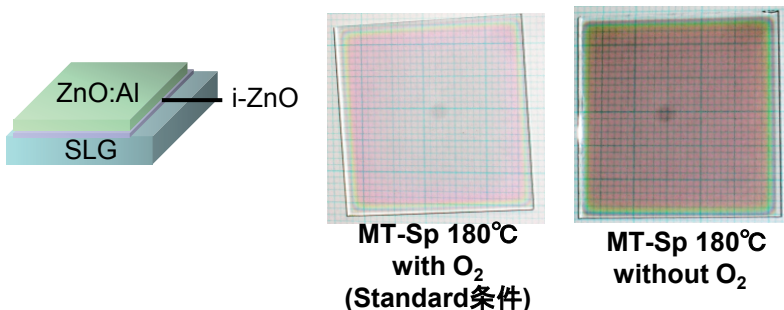
P-SpおよびMT-Spで製膜したTCOの透過・反射スペクトル



MT-Spで製膜したTCO(O₂導入あり)の透過・反射スペクトル



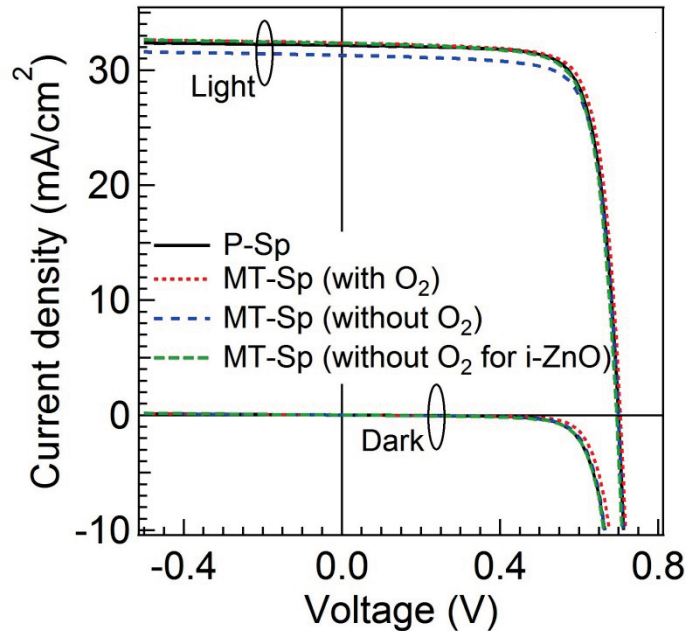
基板温度280°Cでは同一製膜時間で若干の膜厚減少(280 nm)*
*80-180°Cでは300 nm



MT-Sp酸素無しでは透過率低下

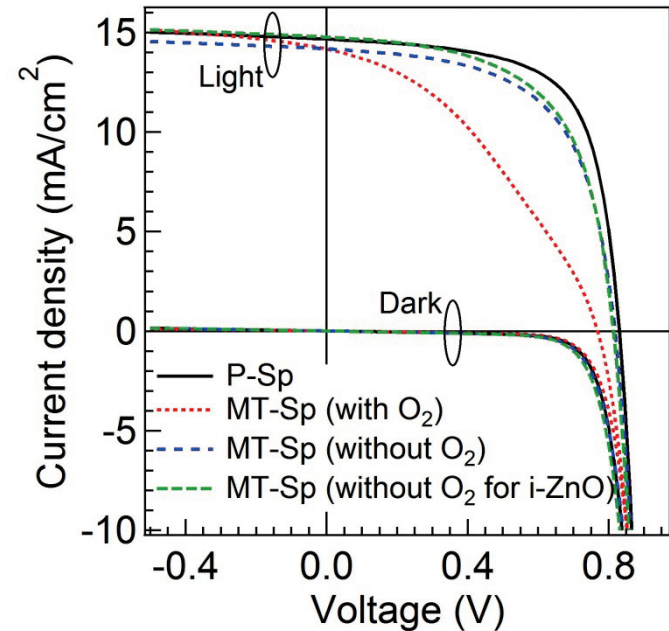
結果 P-SpとMT-Sp(O₂導入有無の影響)比較

CIGS



- ✓ P-SpとMT-Spでほとんど変化なし (MT-Sp (without O₂)において、TCO透過率低下に伴う J_{sc} の減少が見られるのみ)

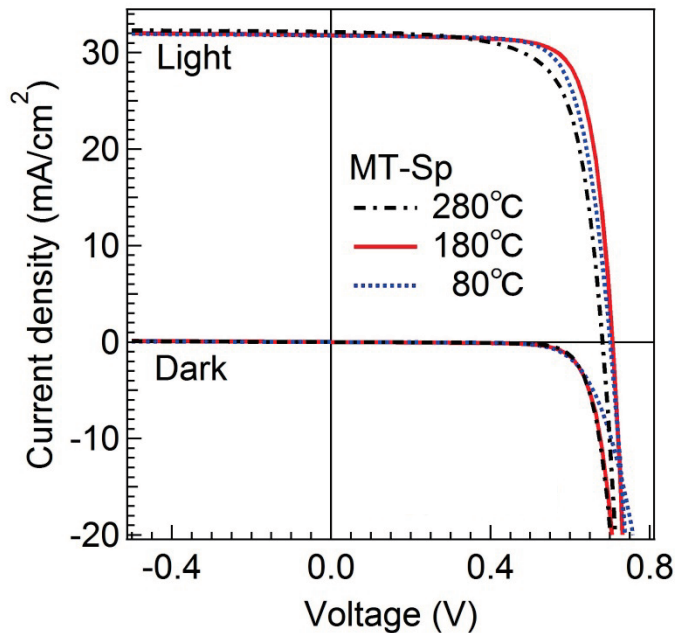
CGS



- ✓ P-SpとMT-Spで大きな変化
- ✓ MT-SpではO₂を導入しないことでP-Spに近い性能得られるも同等レベルまでには至らない

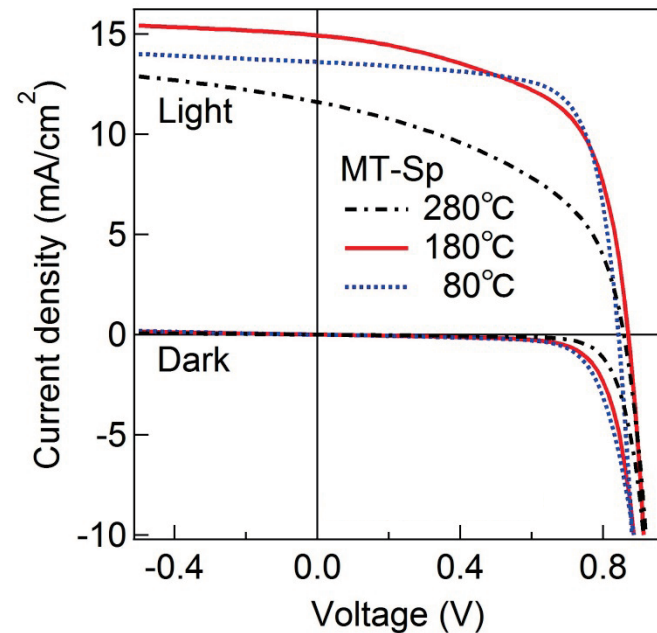
結果 MT-SpによるTCO製膜温度の影響比較

CIGS



- ✓ 80 → 180°Cで性能向上
- ✓ 180°C → 280°Cで性能低下

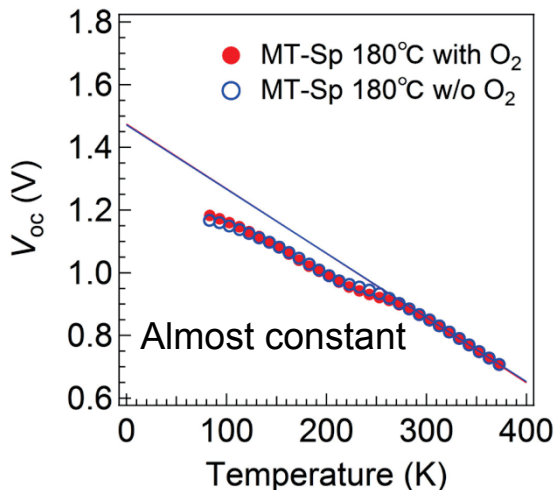
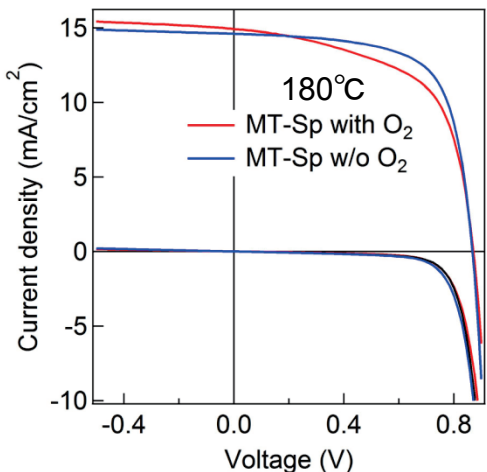
CGS



- ✓ 180°C、280°CではJ-V曲線に極端な変形が見られる
- ✓ TCO低温製膜(100°C以下)ではO₂導入製膜でも高いFF値

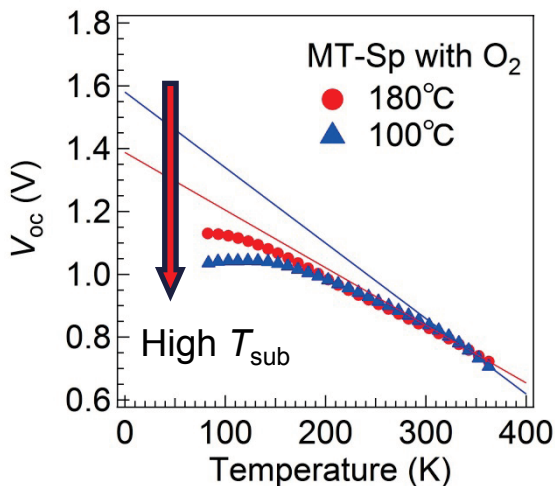
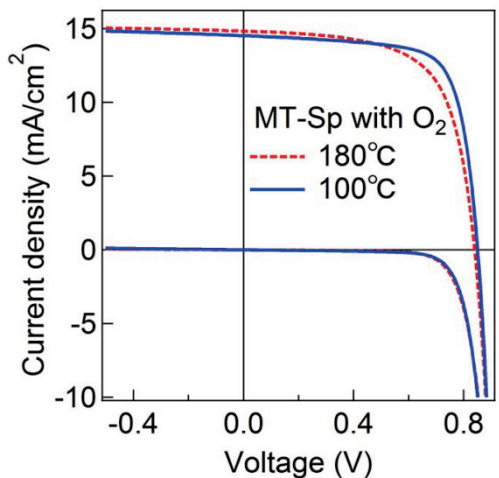
Temperature - V_{oc} measurements (CGS)

酸素の影響



⇒ E_a 値 ($V_{oc} \rightarrow T \sim 0$ K) に変化見られず (TCO 酸素導入製膜で CdS バッファ / CGS 界面再結合は増加していない)

熱の影響



⇒ E_a 値 ($V_{oc} \rightarrow T \sim 0$ K) に変化 (TCO 高温製膜による界面再結合増加を示唆)

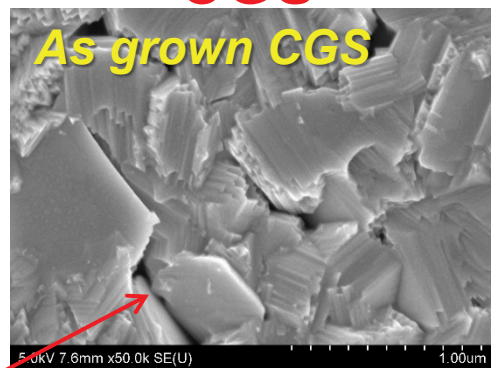
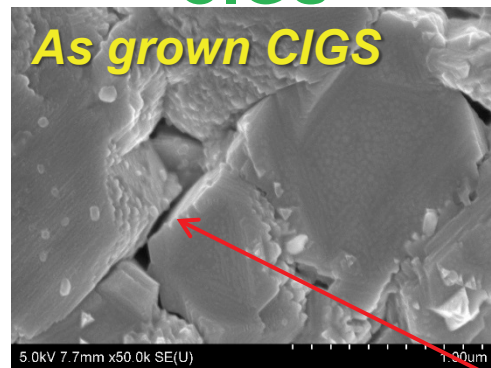
表面SEM像

CIGS

CGS

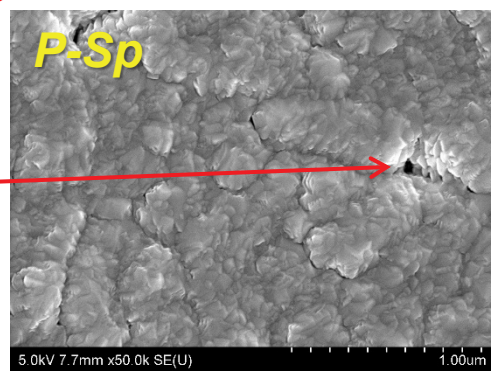
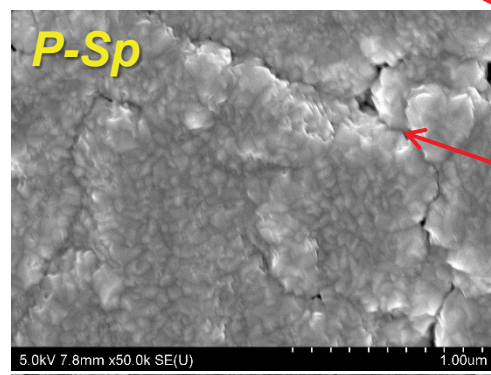
CIGS

CGS



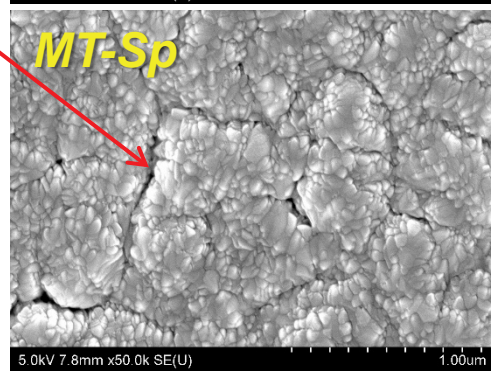
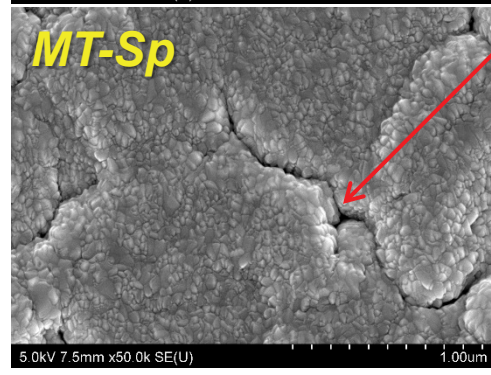
TCO/
CdS/
CIGS

TCO/
CdS/
CGS



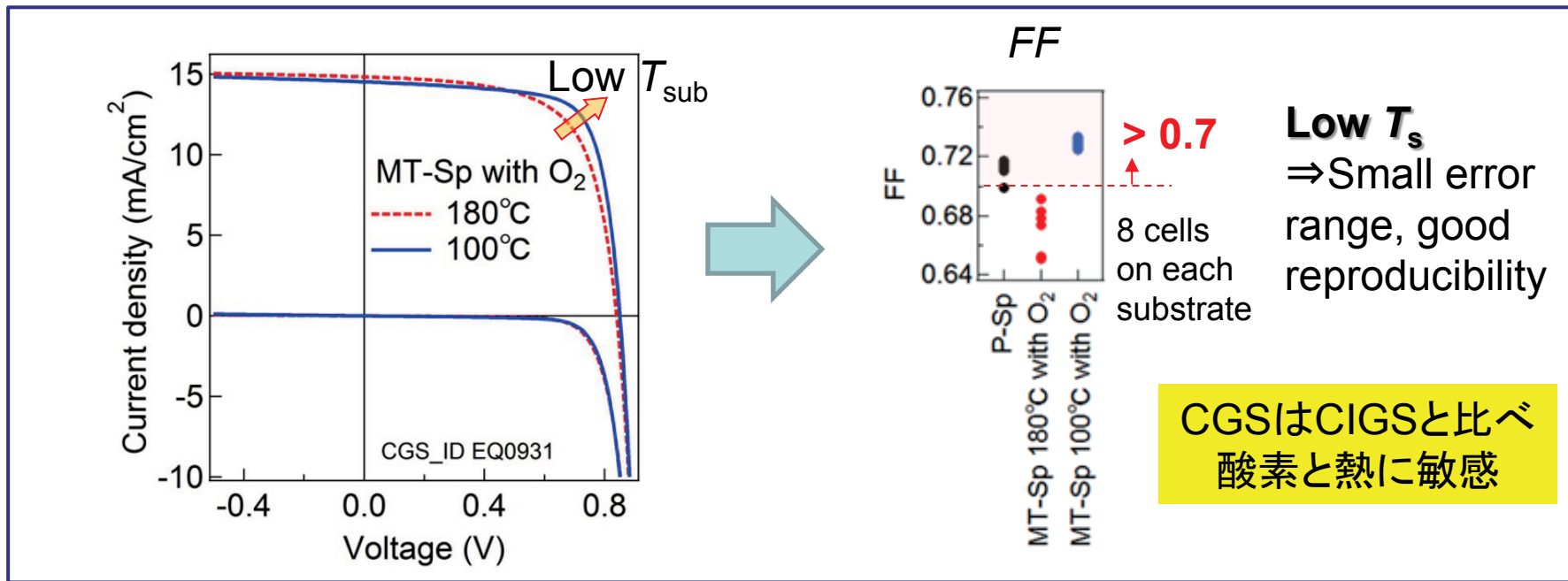
TCO/
CdS/
CIGS

TCO/
CdS/
CGS



**Crevices
(Grain
boundary)**

CGSのFF改善にTCO低温製膜が有効



Typical (not champion) cell parameters
 [CGS cell with TCO depo@100°C]

Eff. (%)	8.9
V _{oc} (V)	0.837
J _{sc} (mA/cm ²)	14.53
FF	0.733

(total area 0.519 cm², 反射防止膜なし)

TCO 低温製膜
 ↓
Improved FF ~ 0.73
 しかし V_{oc} は減少 ~0.83-0.85 V
 → 低温製膜TCOの特性？

Summary

- ✓ CGS太陽電池は p - n 接合形成後のデバイス作製工程(TCO製膜条件)が性能に大きく影響(CIGSは比較的鈍感)
- ✓ CGS太陽電池の FF 値向上にはTCOの低温製膜が有効
- ✓ 高Ga組成ワイドギャップCIGS太陽電池においても同様の効果が見込まれ、低温製膜TCOの高性能化は一つの課題
- ✓ もう一つの重要課題としてCGS光吸収層表面に形成されるCu欠乏層の制御が挙げられる

Acknowledgement

Technical support

M. Iioka, H. Higuchi, A. Kurokawa,
H. Takahashi, and T. Koida

Funding

