

大気下におけるCIGS太陽電池の効率劣化の解析

西永慈郎、上川由紀子、柴田肇
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

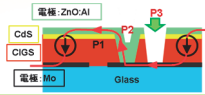
研究背景・目的

CIGS太陽電池の劣化に至る時間

- 封止劣化による水、酸素の混入¹⁾ 高温多湿下 数千時間
- PIDによるNaイオン拡散²⁾ 高温下 数百時間
- (封止加工なし)シャント抵抗低下³⁾ 高温多湿下 数時間

In this study

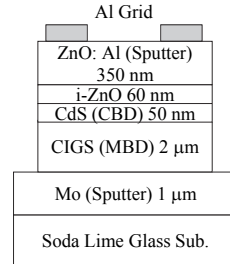
作製直後から始まるCIGS太陽電池劣化の機構を調査し、回復法の提案



P3スクライブ端面に低抵抗層が発生

実験方法

CIGS太陽電池

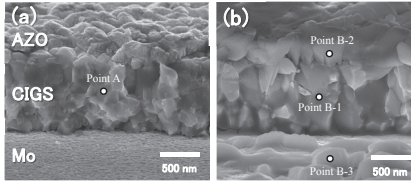
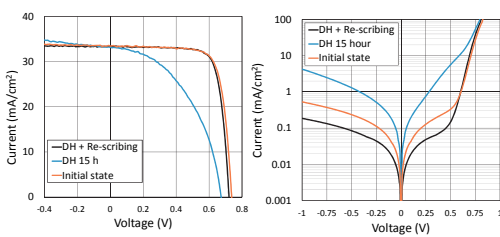


- 三段階法 (1段階:350°C 2,3段階:550°C)
- Ga / III: 0.4, Cu / III: 0.9
- 小面積構造で評価 (モジュールプロセスP3の劣化を想定)

劣化試験条件

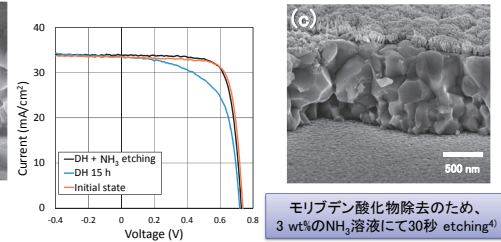
- 大気曝露 90日間
- Damp Heat(85°C、85%) 15時間

結果 (Damp Heat 15時間後のCIGS太陽電池)



オージェ電子分光法(AES)による元素組成

Atomic %	Point	Cu	In	Ga	Se	O	Na	Mo	C
Initial state	A	3	4	2	59	5	4	2	21
DH 15 h	B-1	5	6	3	56	12	3	3	11
	B-2	-	-	-	64	3	24	10	-
	B-3	-	-	-	63	3	25	9	-

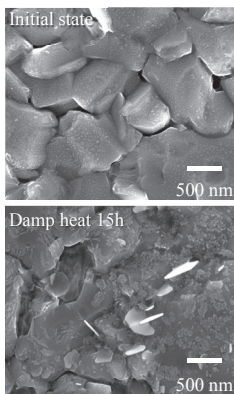


モリブデン酸化物除去のため、3 wt%のNH₃溶液にて30秒 etching⁴⁾

	Eff. (%)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	R _{sh, dark} (Ωcm ²)	R _{s, dark} (Ωcm ²)	J ₀ (mA/cm ²)	n
Initial state	18.9	0.737	33.6	0.762	2030	0.42	7.3x10 ⁻⁸	1.46
DH 15 時間	14.9	0.719	33.5	0.620	1100	0.41	3.6x10 ⁻⁸	2.10
DH + NH ₃ etching	18.6	0.729	33.9	0.753	19000	0.40	8.1x10 ⁻⁸	1.45

高温多湿下にて、酸化モリブデン、Na₂MoO₄が端面を濡らしながら拡散、電極間を短絡

考察



X線光電子分光法(XPS)による元素組成

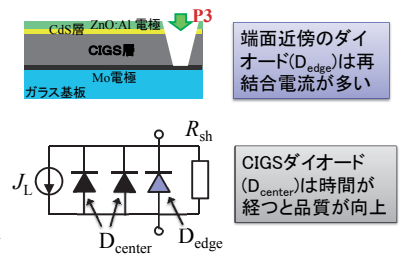
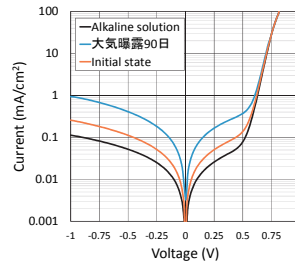
Atomic %	Cu	In	Ga	Se	O	Na	Cu/(In+Ga)
Initial state	8	15	10	39	18	9	0.33
NH ₃ etching	12	19	13	46	10	-	0.37
DH 15 hour	8	12	7	21	40	12	0.42
DH + NH ₃ etching	13	16	10	25	35	-	0.50

*単色化Al (1486.6 eV), 検出領域: 100 μmφ, 検出深さ: 5 nm

アルカリ系溶液 → Na, (In,Ga)酸化物を溶解

スクライブ直後から並列抵抗は低下している

アルカリ金属酸化物も並列抵抗を低下させる候補



端面近傍のダイオード(D_{edge})は再結合電流が多い

CIGSダイオード(D_{center})は時間が経つと品質が向上

	Eff. (%)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	R _{sh, dark} (Ωcm ²)	R _{s, dark} (Ωcm ²)	J ₀ (mA/cm ²)	n
Initial state	18.5	0.730	33.8	0.750	5000	0.32	1.7x10 ⁻⁸	1.36
大気曝露 90日間	17.6	0.726	32.4	0.749	1500	0.33	1.2x10 ⁻⁸	1.33
Alkaline solution	18.5	0.731	33.7	0.752	10000	0.33	6.5x10 ⁻⁸	1.30

結論

封止加工されていないCIGS太陽電池

- 大気曝露後、数か月にて並列抵抗が大きく減少
- Damp Heat試験によって、数時間にて変換効率が大きく減少

変換効率劣化のメカニズムと回復法

- モリブデン酸化物が太陽電池端面を短絡させる
- アルカリ溶液によって酸化物を除去すると、変換効率が回復

参考文献

- D. Lee, *et al.*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 105 (2012) 15.
- S. Yamaguchi, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 54 (2015) 08KC13.
- J. Nishinaga, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. (in press)
- E. R. Braithwaite, J. Haber, Molybdenum: An Outline of Its Chemistry and Uses (Elsevier, Amsterdam, 1994) Chap. 3.
- R. Hunger, *et al.*, Proc. 3rd World Conf. Photovoltaic Energy Conversion, 2003, p. 566.