

# CIGS太陽電池のルビジウム 添加効果

石塚 尚吾<sup>1</sup>、田口 昇<sup>2</sup>、田中 真悟<sup>2</sup>、西永 慈郎<sup>1</sup>、上川 由紀子<sup>1</sup>、柴田 肇<sup>1</sup>

<sup>1</sup>太陽光発電研究センター 化合物薄膜チーム

<sup>2</sup>電池技術研究部門 ナノ材料科学研究グループ

# 研究背景

## アルカリ金属効果発見と効率向上の歴史

**1993年** 発見(主にNaの効果) J. Hedström *et al.*, *Proc. 23rd IEEE PVSC*, 364 (1993).

**1997年** KやCsでも効果確認 M. A. Contreras *et al.*, *Proc. 26th IEEE PVSC*, 359 (1997).

...

**2013年** KF-PDTで効率20.4%達成 A. Chirilá *et al.*, *Nat. Mater.* **12**, 1107 (2013).

**2016年** RbF-PDTで効率22.6%達成 P. Jackson *et al.*, *PSS-RRL* **10**, 583 (2016).

## 【アルカリ金属】

- ✓ CIGS太陽電池の高効率化に欠かせないドーパント
- ✓ メカニズムは未だに不明な部分が多い

# 研究動機

## 一般に知られるアルカリ金属効果の例 (Na)

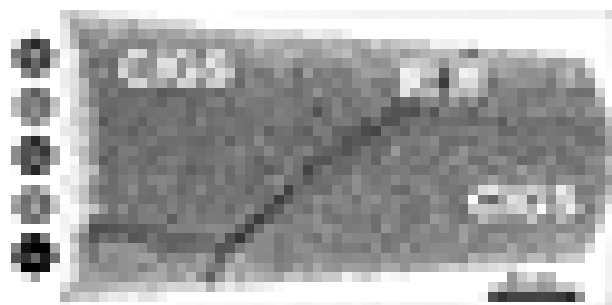
- ・デバイス特性への影響 ⇒ 変換効率向上 (主に  $V_{oc}$  と FF を改善)
- ・薄膜特性への影響 ⇒ キャリア密度、成長配向、粒径など変化

## CIGS 薄膜中のどこに存在し、どのように作用しているのか？

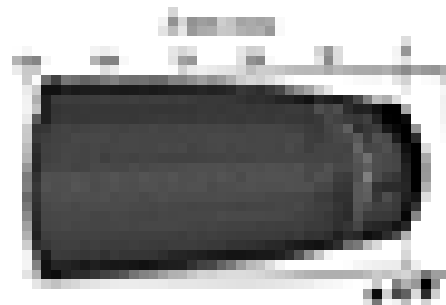
- ・CIGS 薄膜中の Na を TEM など で 観察 する の は 極めて 困難 と されて きた  
 A. Rockett, *Thin Solid Films* **480-481**, 2-7 (2005), D. Abou-Ras et al., *Phys. Rev. Lett.* **108**, 075502 (2012).

最近の報告例 Atom probe tomography (優れた手法だが分析費用は高額)

- 1) CIGS の 結晶 粒界 に Na を 確認      2) KF-PDT CIGS/CdS 界面 に K を 確認



M. Raghuwanshi *et al.*, *Prog. Photovolt.* **25**, 367 (2017).



A. Stokes *et al.*, *Prog. Photovolt.* DOI: 10.1002/pip.2883 (2017).

Clear images are available on the Wiley website at [http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/\(ISSN\)1099-159X](http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/(ISSN)1099-159X)

# 研究動機

## アルカリ金属種類ごとの働きを明確化することが重要

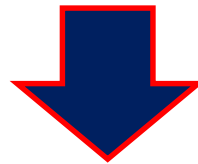
- ・NaやKなど元素種類ごとに効果が異なる

M. A. Contreras *et al.*, *Proc. 26th IEEE PVSC*, 359 (1997), P. Reinhard *et al.*, *Chem. Mater.* **27**, 5755 (2015).

- ・現在最高効率を得られているRbの効果は？

## CIGS薄膜中の存在状態に関する情報・報告例(2017年5月時点)

- ・Na⇒少ない、K⇒かなり少ない、Rb⇒ほとんどない



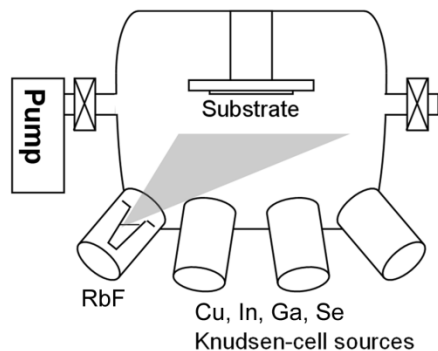
アルカリ金属効果を制御することでCIGS太陽電池の更なる高効率化を目指すとともに、各アルカリ金属元素種類ごとのメカニズムを明らかにする(長年の課題)

# 研究内容

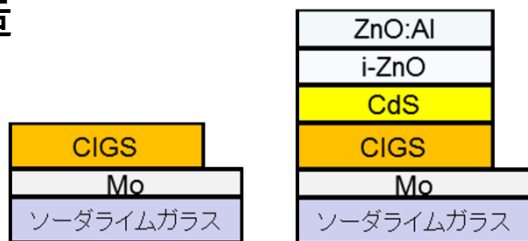
- ✓ RbF-PDTによるルビジウム添加CIGS薄膜の作製
- ✓ 薄膜およびデバイスの特性評価によりRb効果を検証

## 試料作製

- ✓ 三段階蒸着法により製膜したCIGSに RbFを照射



- ✓ 評価に用いたCIGS薄膜とデバイス構造



## 評価・分析

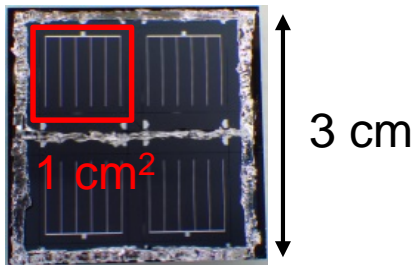
- ✓ デバイス
  - 太陽電池特性の他、C-V法による空間電荷密度など
- ✓ 薄膜
  - SEMによる表面観察
  - TEM-EDX、TEM-EELS分析による薄膜中のアルカリ金属存在箇所特定評価など

# 現在までの結果

*Results to date*

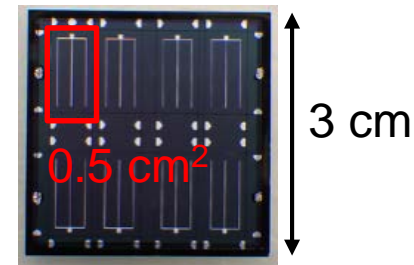
# RbF-PDT CIGS太陽電池セル性能

## ● 1.0 cm<sup>2</sup>セル

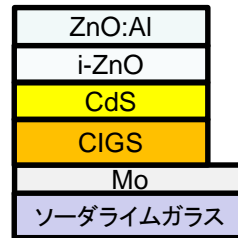


NEDOプロの要求  
 に応えセル面積を  
 1 cm<sup>2</sup>化  
 (高効率化には不利)

参考: 従来の0.5 cm<sup>2</sup>セル



Eff.: **20.9%**  
 V<sub>oc</sub>: 0.729 V  
 J<sub>sc</sub>: 36.1 mA/cm<sup>2</sup>  
 FF: 79.3%



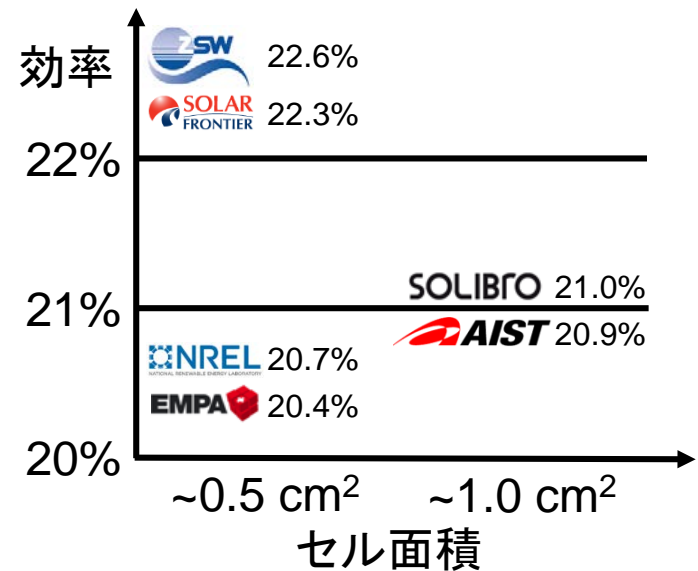
デバイス構造は凡庸

Area (da): **1.03 cm<sup>2</sup>**

Measured by **JET** 一般財団法人 電気安全環境研究所  
 Japan Electrical Safety & Environment Technology Laboratories

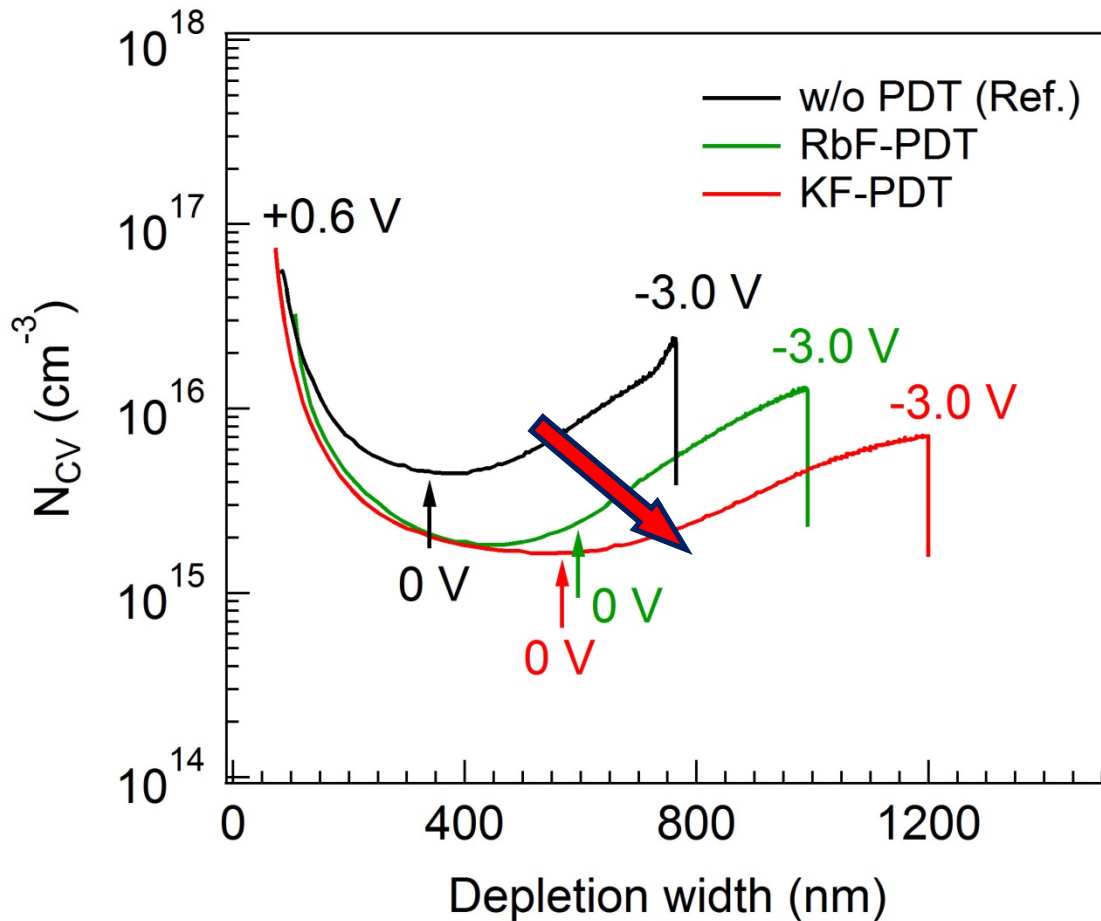
**Independently certified efficiency**

第三者機関測定CIGS太陽電池セル  
 効率の報告例 (as of 4/30/2017)



まずは世界の>20%コミュニティーに

# C-V測定による空間電荷密度(広義のキャリア密度)比較



RbF-/KF-PDTで低キャリア密度化・広空乏層幅化

## NaF、KF効果の報告例



NaF-PDTでキャリア密度向上するもその後のKF-PDTで減少

F. Pianezzi *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 8843 (2014).

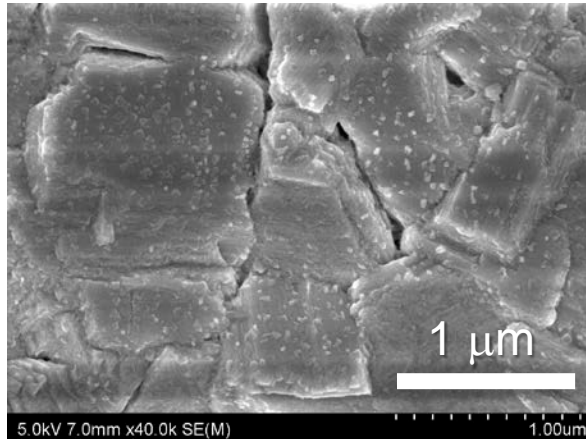
Clear images are available on the RSC website at <http://www.rsc.org/journals-books-databases/about-journals/PCCP/>



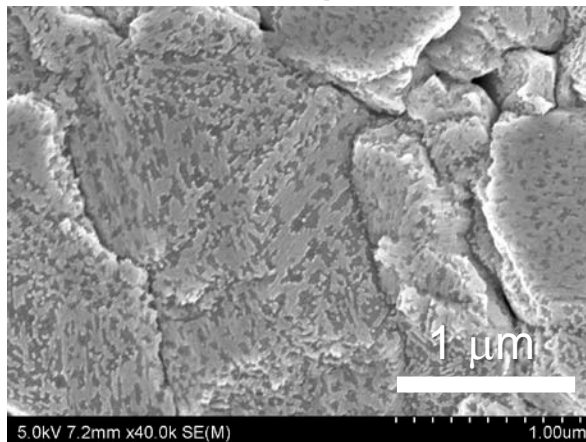
# RbF-PDTによるCIGS表面状態変化

## KF-PDT効果と類似

RbF-PDT (洗浄前)

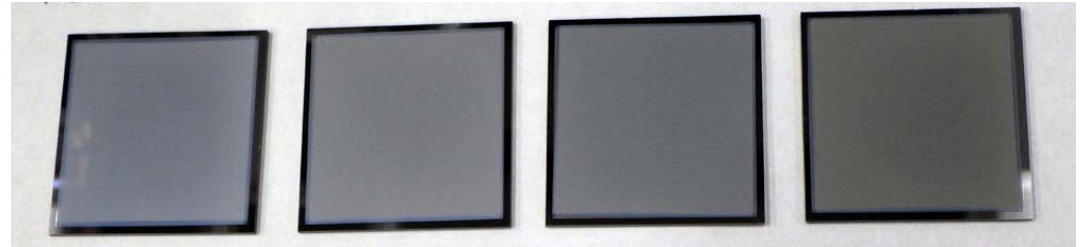


RbF-PDT (洗浄後)



拡大  
→

製膜直後のCIGS表面

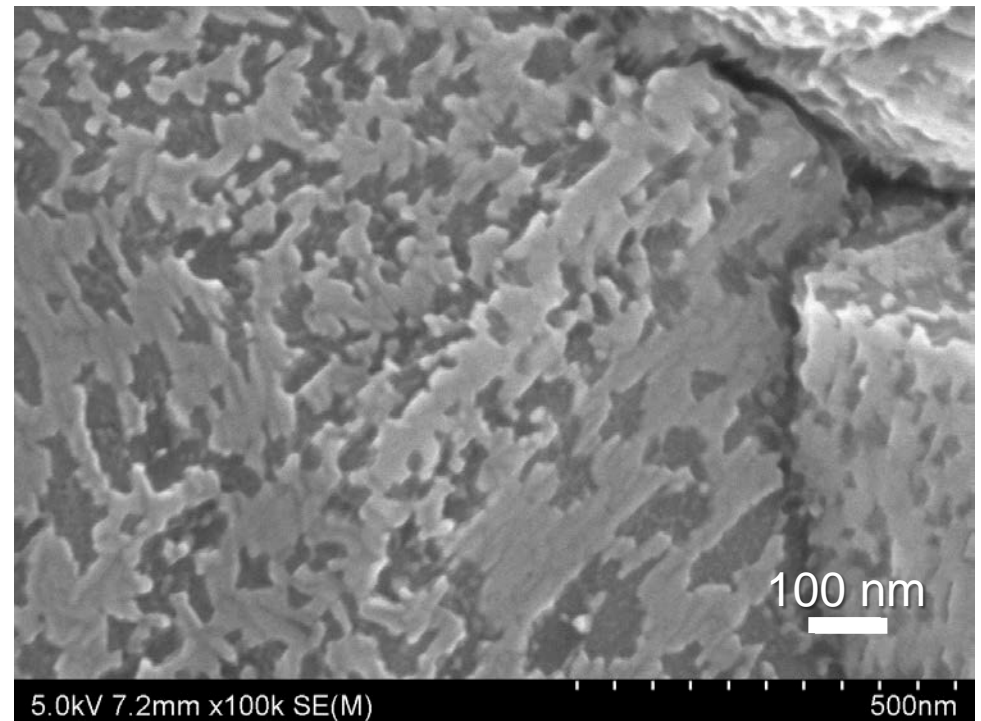


PDT無

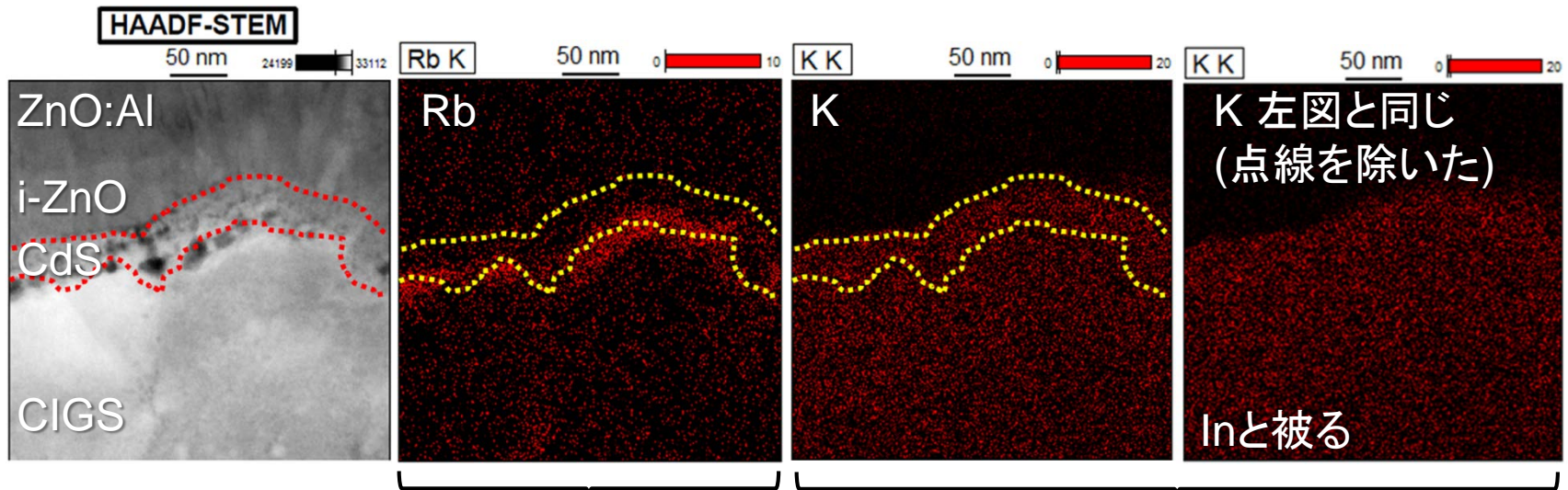
RbF量少

----->

多



# RbF-PDT CIGS試料のTEM-EDX観察



- ✓ RbはCIGS表面・粒界に存在することを確認
- ✓ CIGS表面のCu欠乏層粒内では検出限界以下だが粒界には存在

EDXでK検出は困難だが、EELS分析によって粒界に存在を確認

# まとめ

- ✓ **1 cm<sup>2</sup>**サイズのセルで効率**20.9%**を達成
- ✓ RbF-PDTとKF-PDTの効果の類似性を確認 (NaF-PDTとは異なる)
- ✓ KやRbなどのアルカリ金属がCIGSの結晶粒界に存在することを初めて直接観察
- ✓ RbはCIGSの結晶粒内にも存在することを確認

# 補足情報

本研究成果の詳細は、2017年7月20-21日に名古屋で開催される日本学術振興会第175委員会第14回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム、および2017年11月12-17日に大津で開催される国際会議PVSEC-27において発表される予定である。

# 謝辞

本研究は、JSPS科研費16K04969および産総研太陽光発電研究センターステップアップ予算による助成、また一部はNEDOの委託を受け実施された。

本研究実施にあたり、産総研太陽光発電研究センター化合物薄膜チームスタッフに多大なるご協力を頂いたので感謝する。