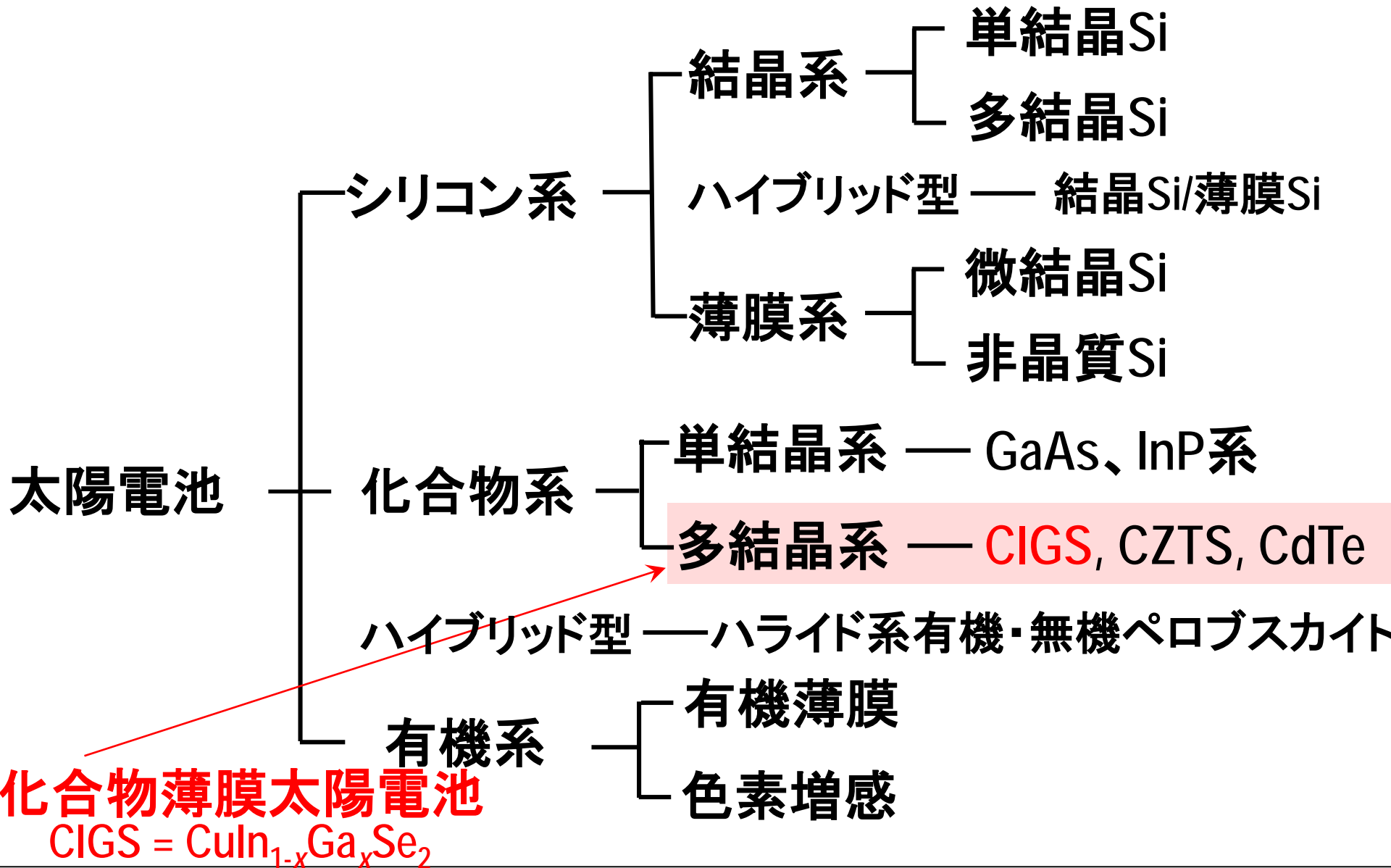


高移動度透明電極によるCIGS ミニモジュールの高効率化

太陽光発電研究センター
化合物薄膜チーム

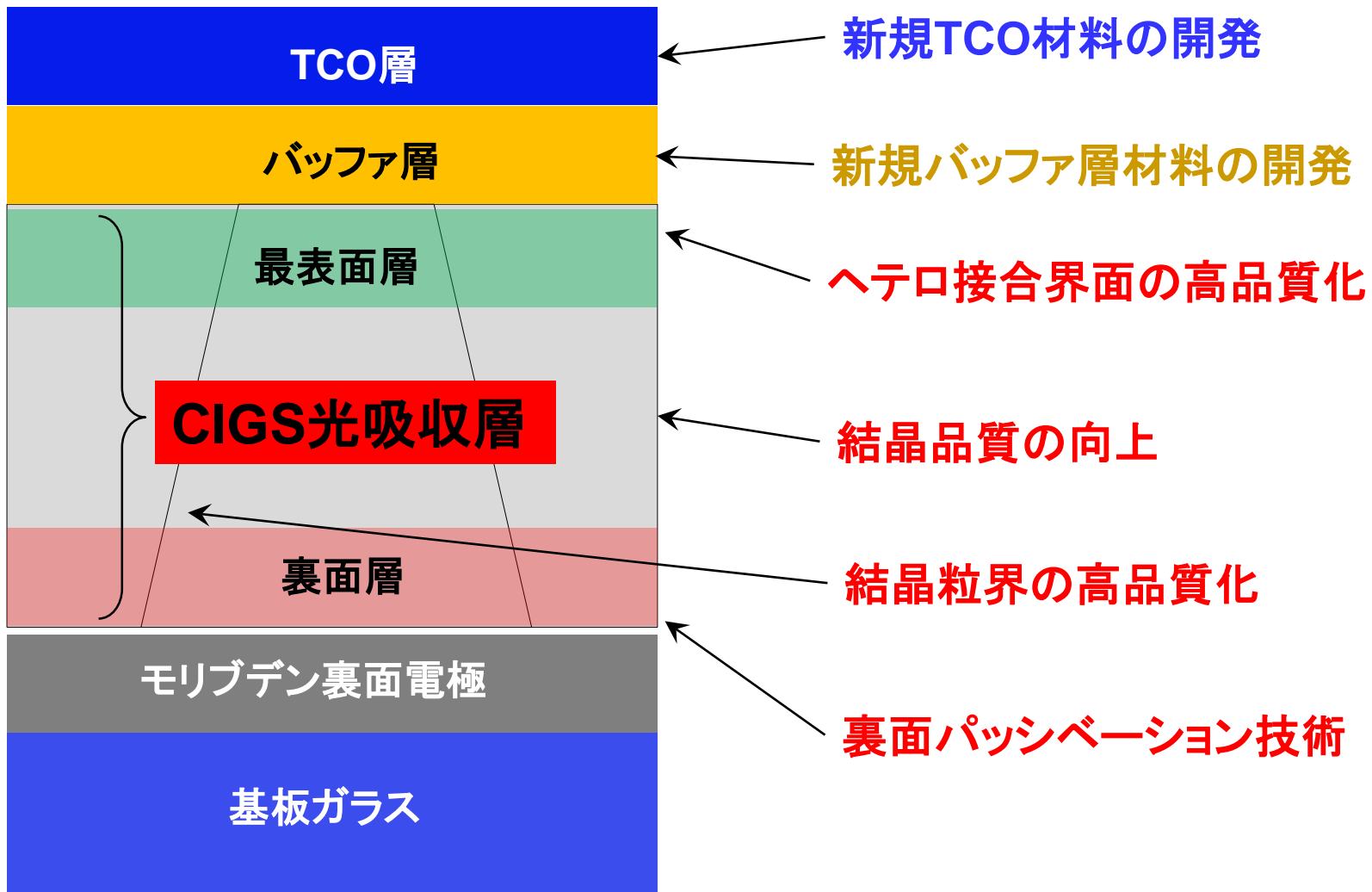
鯉田崇、西永慈郎、上野優子、樋口博文、高橋秀樹、
飯岡正行、上川由紀子、石塚尚吾、柴田肇

太陽電池の分類



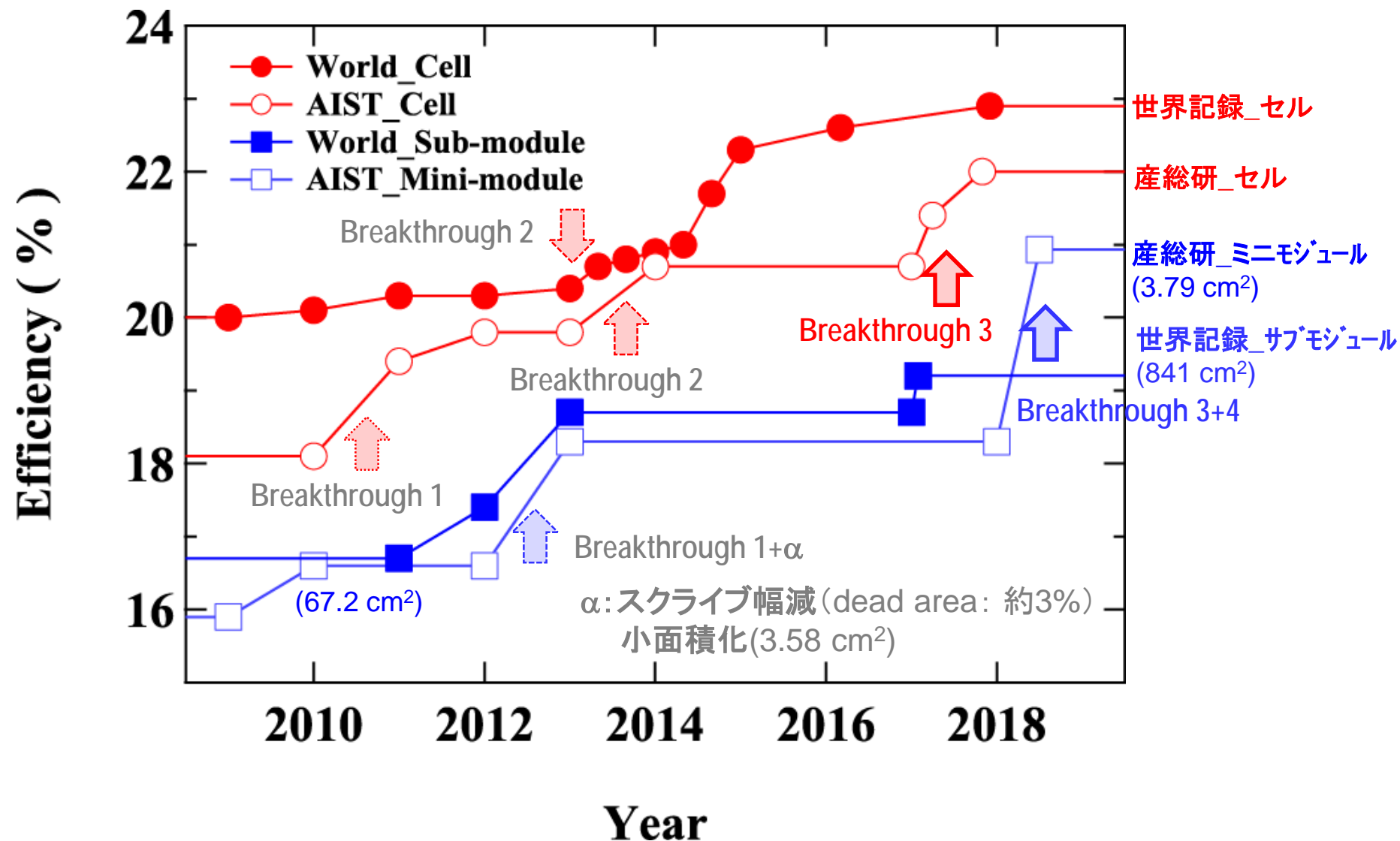
CIGS 太陽電池の研究課題

裏面電極/CIGS/バッファ層/透明電極からなる多結晶薄膜太陽電池



CIGS太陽電池の最高効率の年次推移

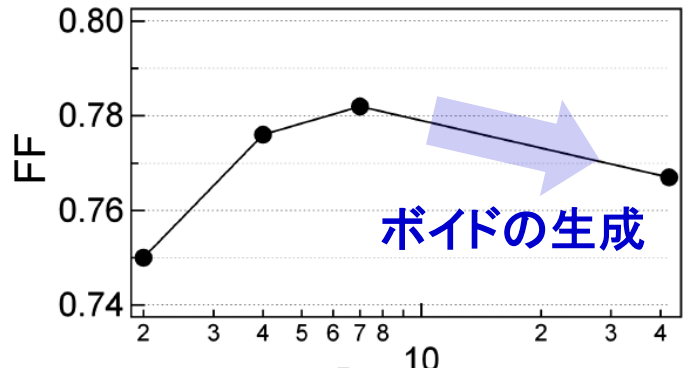
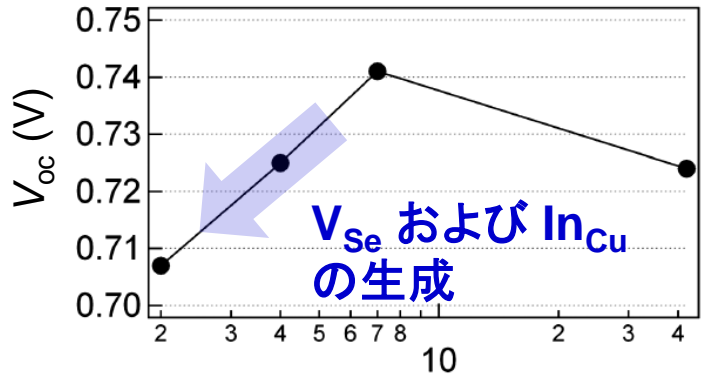
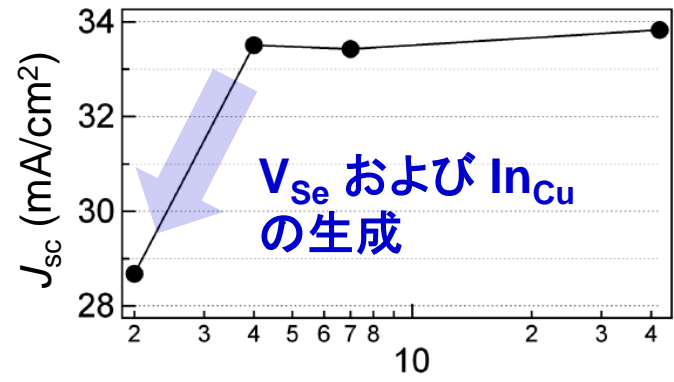
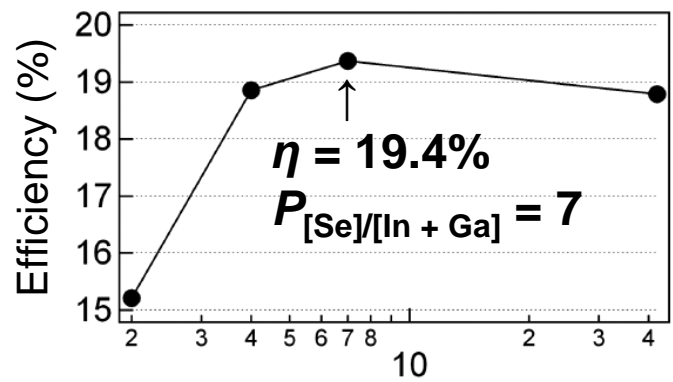
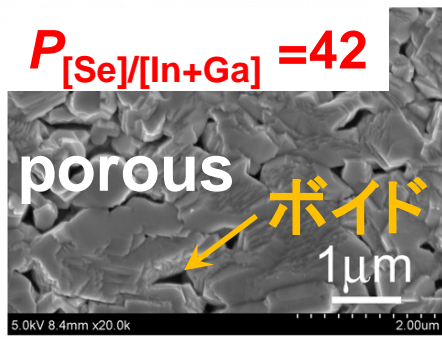
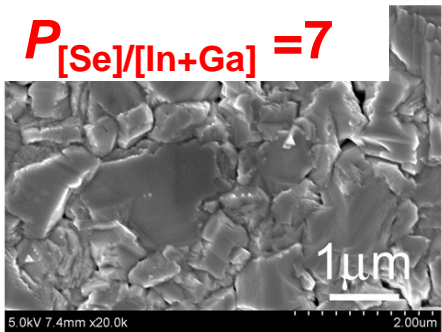
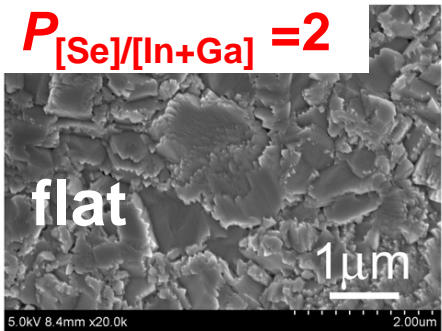
— 産総研の最高効率と世界最高効率の比較 —



産総研におけるBreakthrough 1 – 4 の内容

Break-through	1	2	3	4
技術	$P_{[Se]/[In + Ga]}$	KF-PDT	KF+NaF-PDT HLS	高移動度TCO
西暦年	2011	2013	2017	2018
変換効率 (%)	19.4 (cell) 18.3 (module)	20.7 (cell)	22.0 (cell)	20.9 (module)
デバイス性能変化	V_{oc}, J_{sc} CIGS表面凹凸	V_{oc}	V_{oc}, FF	J_{sc}, FF
主な改善点	CIGS品質 CdSとのヘテロ 界面	pn接合界面と ヘテロ接合界 面の分離	比較的安定な 高い正孔濃度 (室温)	TCOの電気・ 光学的損失の 低減
論文等	Ishizuka PIP2013	柴田_成果 報告会2015	Nishinaga APEX2017	

CIGS製膜時の $P_{[Se]/[In + Ga]}$ 制御 (Breakthrough 1)



$P_{[Se]/[In + Ga]}$

$P_{[Se]/[In + Ga]}$

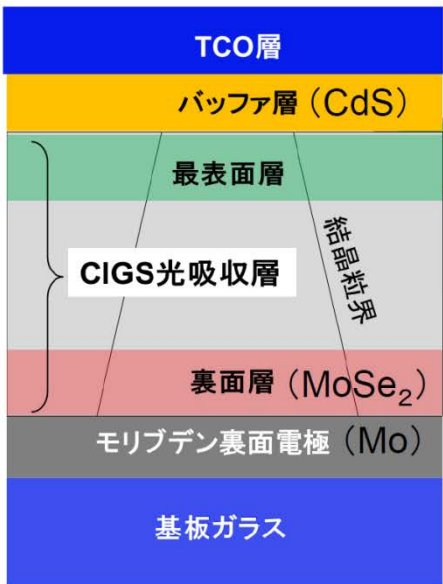
$P_{[Se]/[In + Ga]}$ が低い $\rightarrow V_{Se}$ および In_{Cu} の生成
 \rightarrow 少数キャリア寿命の減少

$P_{[Se]/[In + Ga]}$ が過剰 \rightarrow ボイドの生成

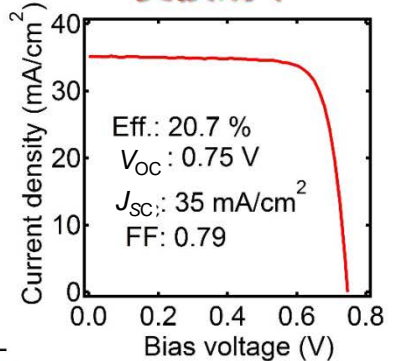
CIGS/CdSヘテロ接合界面の品質の重要性を示唆

CIGS製膜後のKF post-deposition treatment (PDT) (Breakthrough 2)

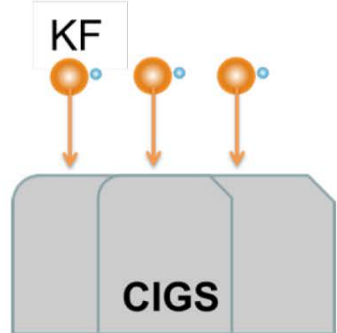
CIGS最表面層制御技術の開発



世界最高レベルの変換効率

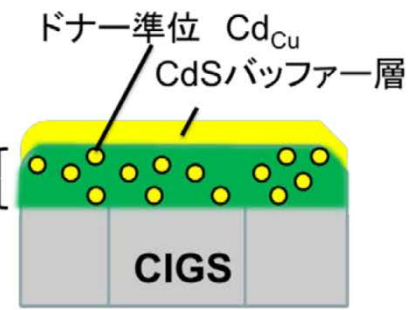


KF表面処理(真空、高温)



CdS溶液成長

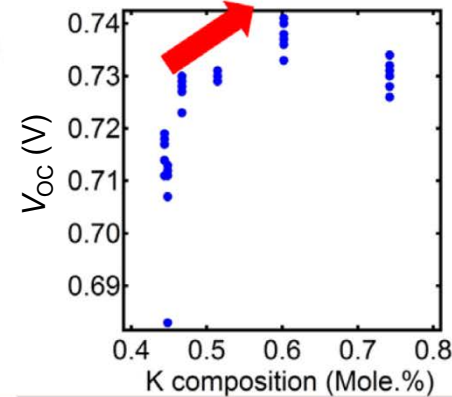
再表面層(n型)形成



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

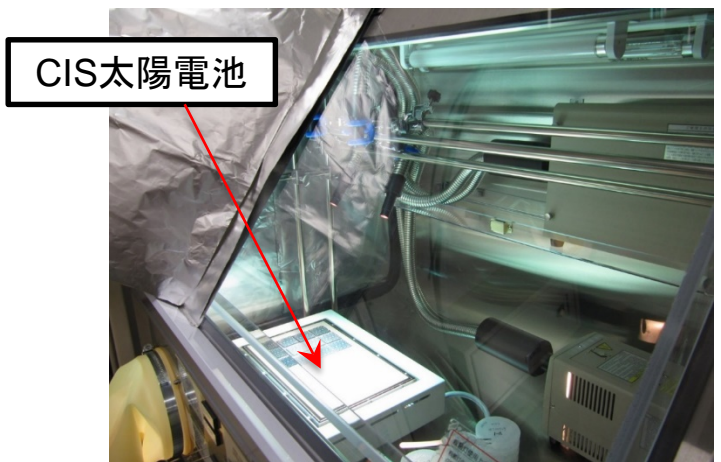
開放電圧(V_{oc})の向上

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。

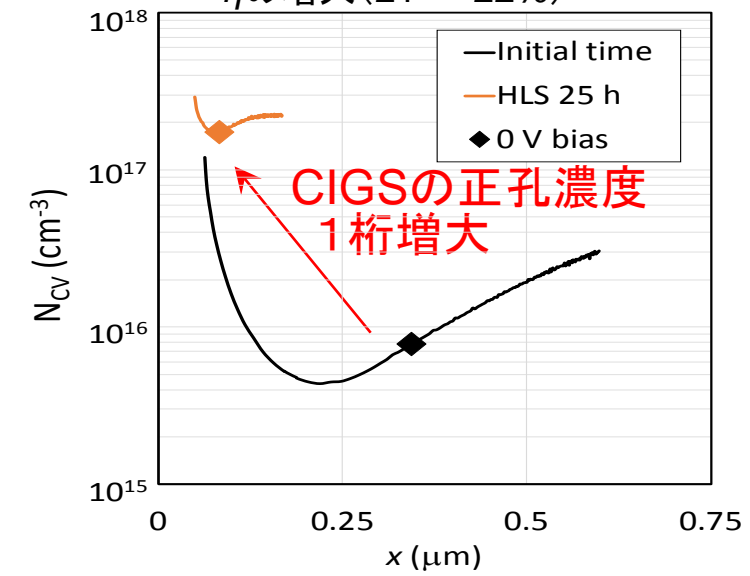
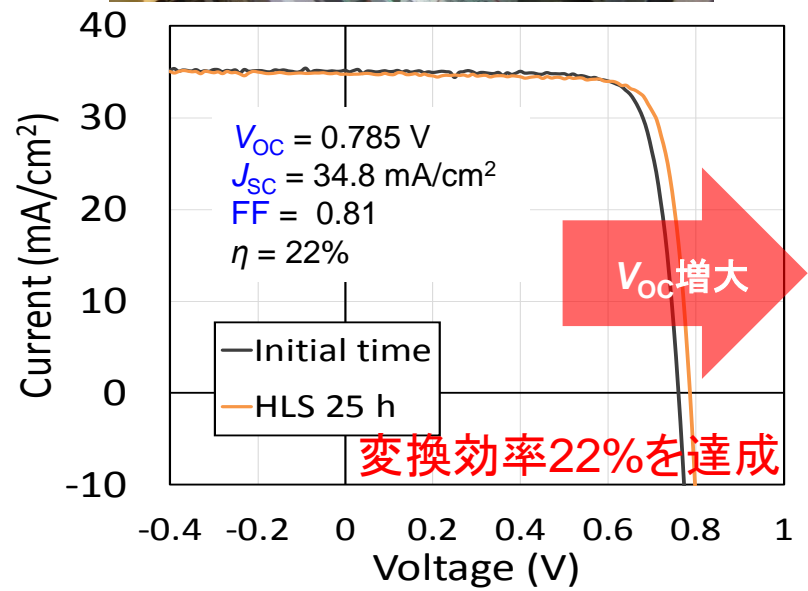
KF-, NaF-PDTとHeat light soaking (HLS)処理 (Breakthrough 3)



熱・光照射処理装置(左図)

- 処理条件**
- ・雰囲気: 乾燥窒素
 - ・処理温度: 95°C
 - ・処理時間: 数10~100時間
 - ・光源: 水銀ランプ + ハロゲンランプ (0.5 sun相当)
 - ・電気的条件: 開放状態

- 主な物性変化: 正孔濃度の増大 ($10^{16} \rightarrow 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)**
- デバイス性能の変化**
- ・ V_{oc} の増大 (0.76 → 0.79 V)
 - ・FFの増大 (0.80 → 0.81)
 - ・ η の増大 (21 → 22%)



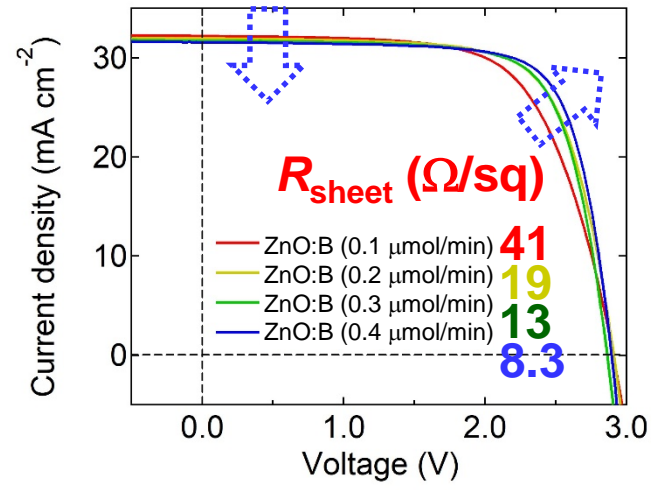
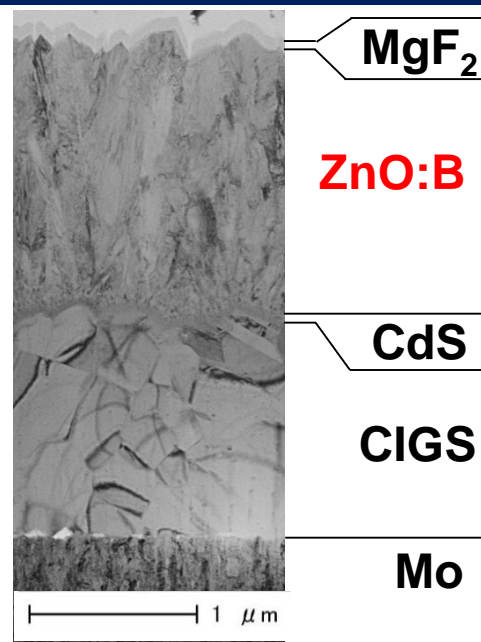
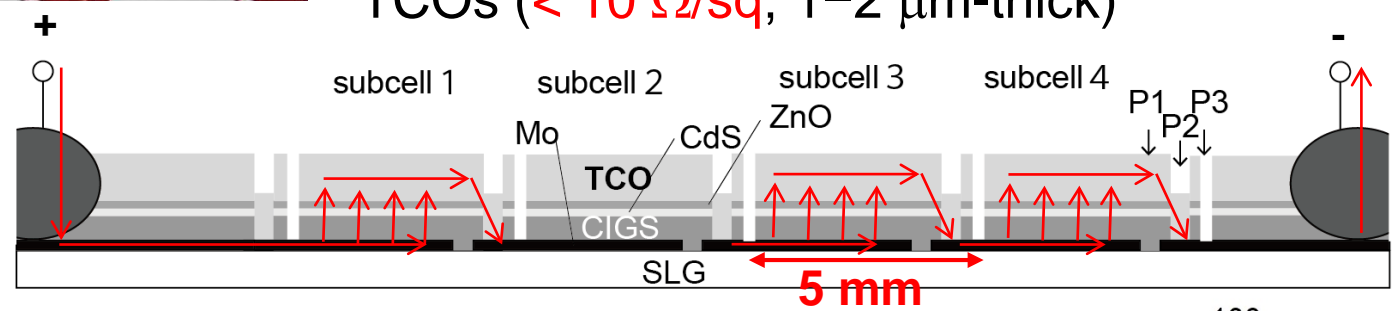
CIGS太陽電池に熱・光照射(HLS)処理を施すことによりデバイス性能が顕著に向上

窓電極がモジュール特性に与える影響



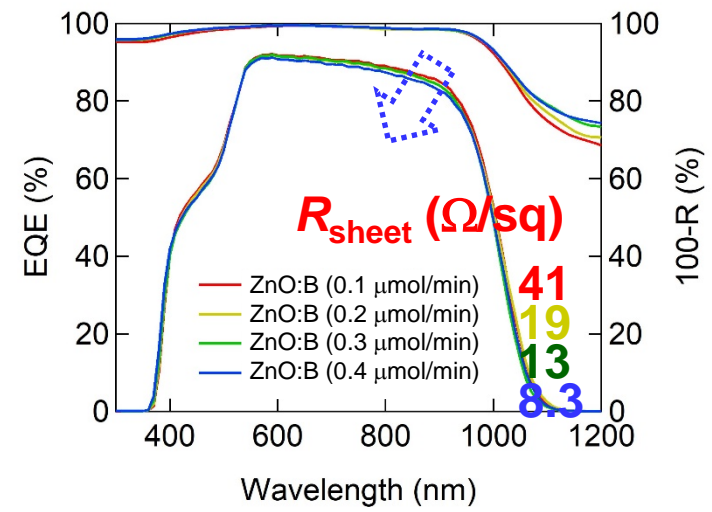
ミニモジュール構造
サブセル (5 mm × 20 mm) の4直列

TCOs ($< 10 \Omega/\text{sq}$, 1-2 μm -thick)



trade off

FF \leftrightarrow J_{sc}



窓電極のシート抵抗 (R_{sheet}) と透明性にはトレードオフの関係
 \Rightarrow 高い曲線因子 (FF) と高い短絡電流密度 (J_{sc}) の両立は難しい

透明導電膜の電気・光学特性の関係

電気特性

$$\sigma = 1 / \rho = N e \mu$$

σ : 電気伝導率、 ρ : 抵抗率

N : キャリア濃度、 e : 電子の電荷量、 μ : 移動度

金属	$N > 10^{22} \text{ cm}^{-3}$
TCO	$N \sim 10^{20} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$

光学特性

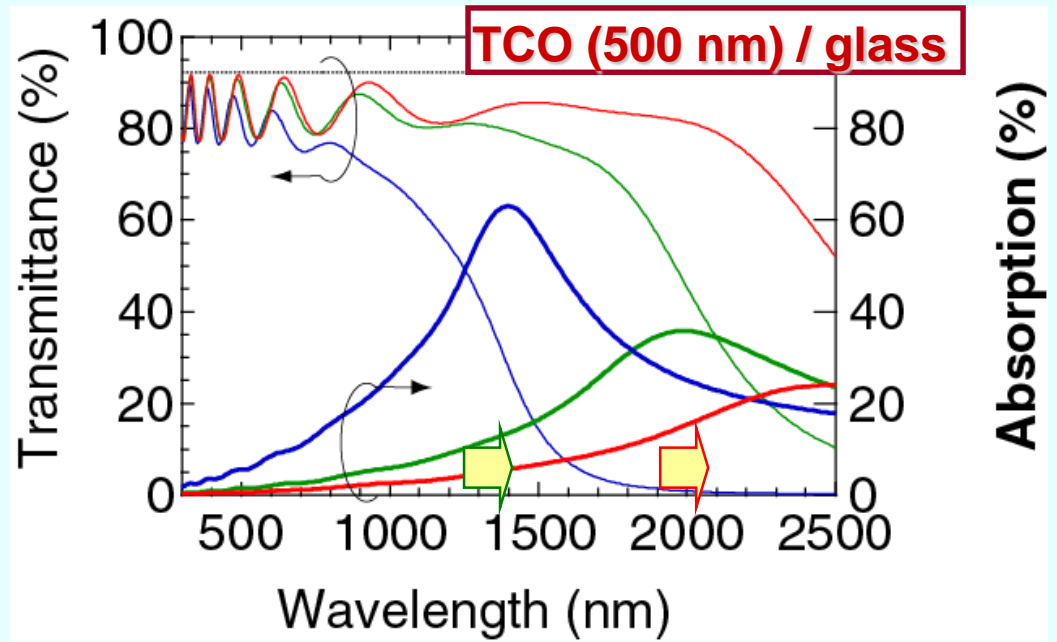
ρ [Ωcm] 2.6×10^{-4} (一定)

N [cm^{-3}] $8 \times 10^{20} \rightarrow 4 \times 10^{20} \rightarrow 2 \times 10^{20}$

μ [$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$] $30 \rightarrow 60 \rightarrow 120$

$R_{\text{sheet}} = 5 \Omega/\text{sq}$

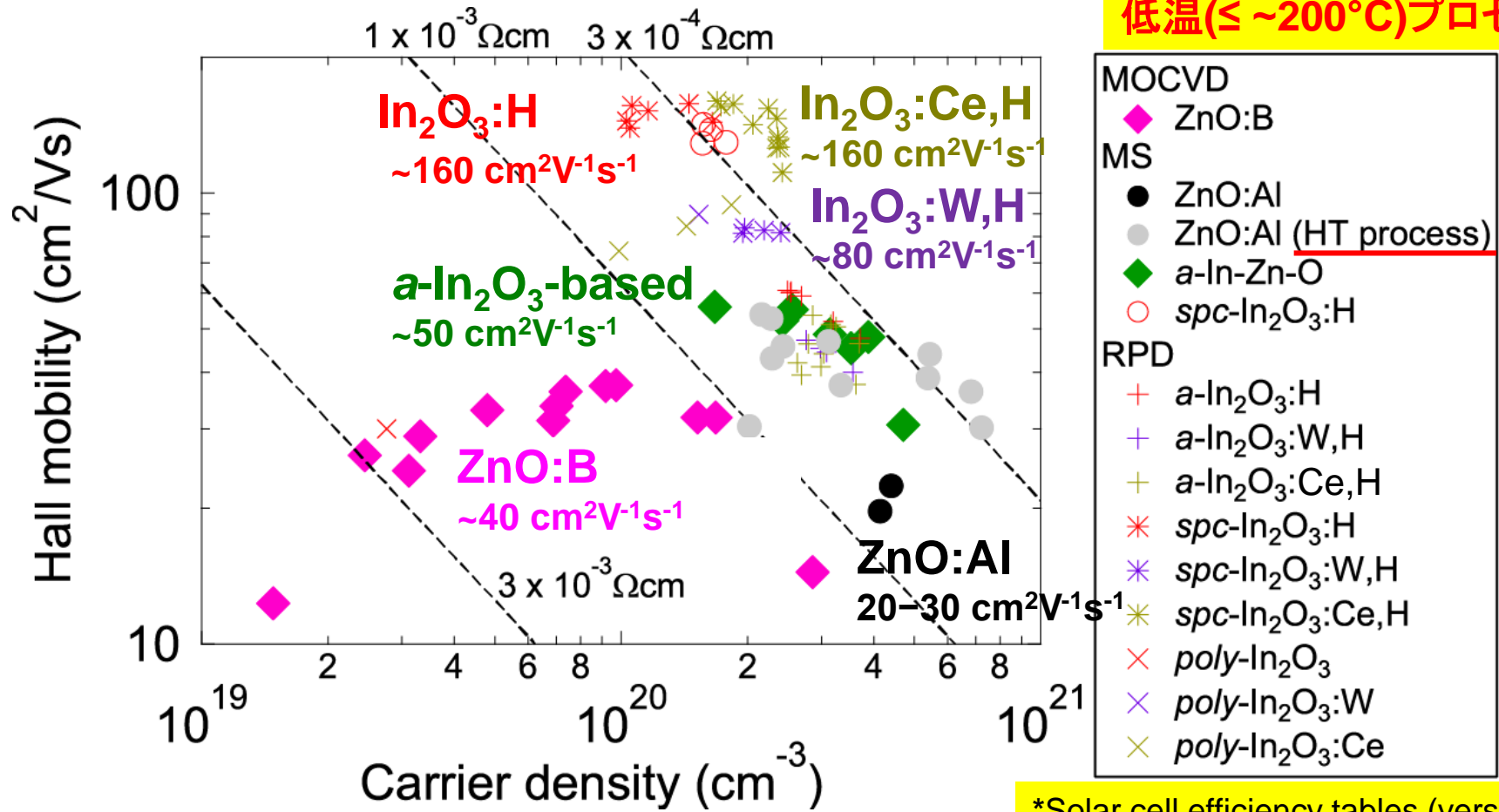
ドレーモデル
を用いて計算
($m^* = 0.3m_0, \epsilon = 4\epsilon_0$)



低いシート抵抗(R_{sheet})と少ない自由キャリア吸収を両立するには高い移動度が必要

これまで開発したTCO 薄膜と適用した太陽電池の特性

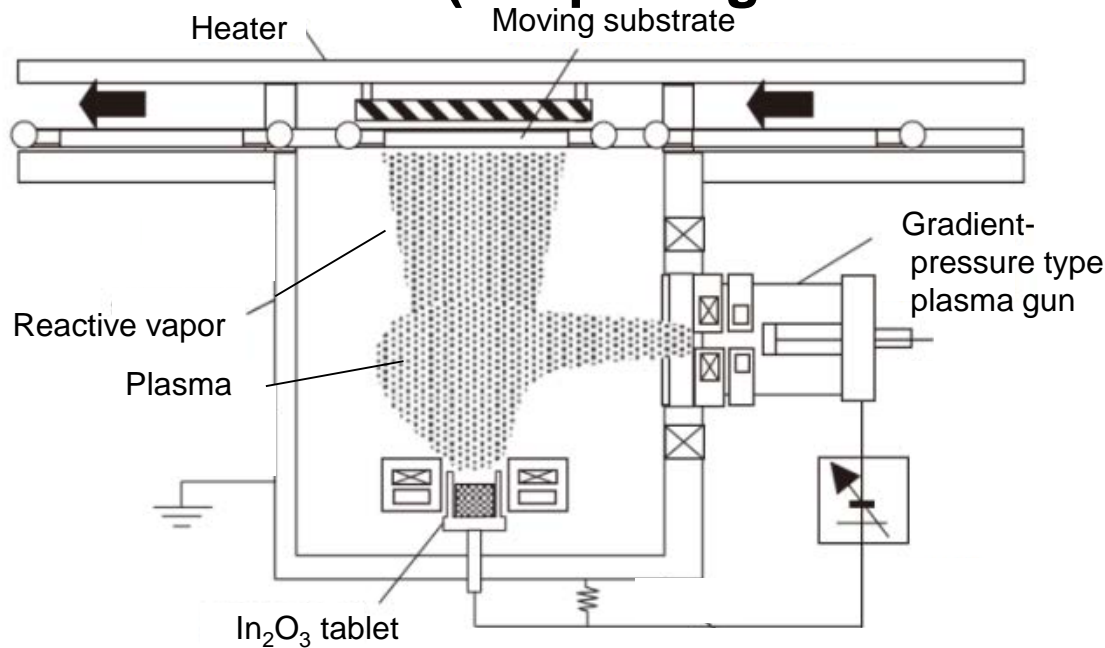
低温(≦ ~200°C)プロセス!



*Solar cell efficiency tables (version 52)
M. Green et al., PIP 26 (2018) 427.

<p>ZnO:B</p> <p>a-Si:H cell 10.22%*</p> <p>μc-Si:H cell 11.85%*</p>	<p>In₂O₃:H</p> <p>SHJ cell</p> <p>Si thin-film TJ cell 14.0%*</p>	<p>CIGS mini-module</p> <p>ZnO:Al</p> <p>ZnO:B ⇒ a-In₂O₃ based ⇒ In₂O₃:W,H</p> <p>20.93%</p>
--	--	--

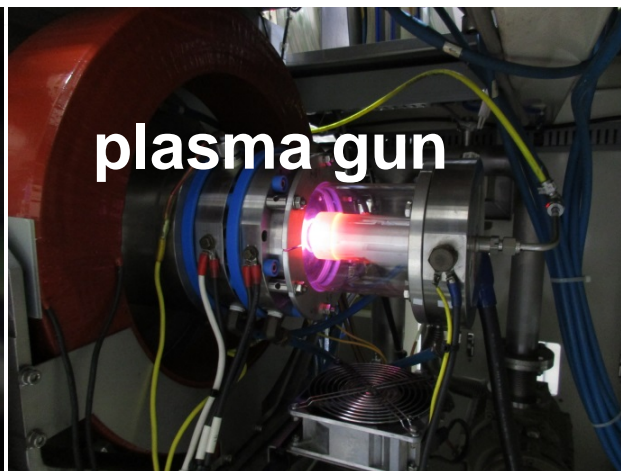
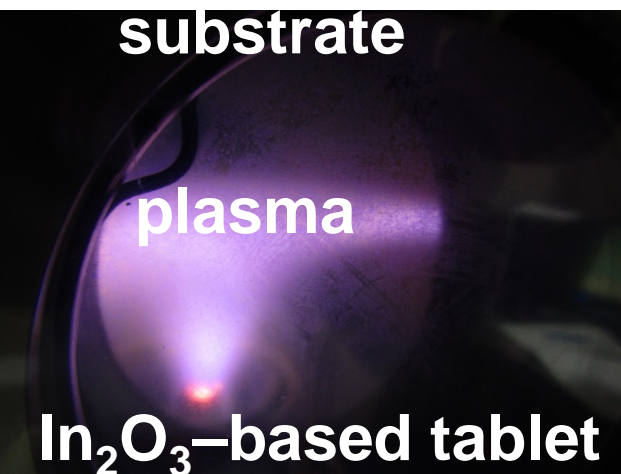
Reactive plasma deposition (RPD) (Ion plating with dc arc discharge)



Growth rate: ~100 nm/min

Low particle energies:
RPD (< 40 eV) *

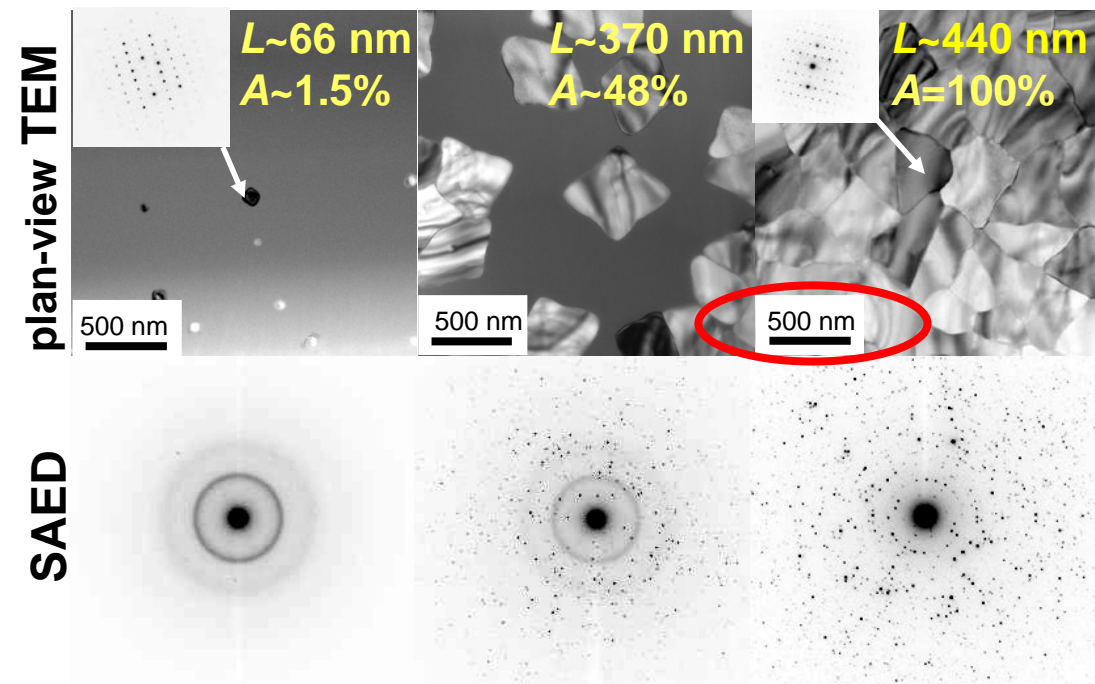
* H. Kitami *et al.*,
JJAP 54 (2015) 01AB05.



固相結晶化 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{H}$ 薄膜の構造特性

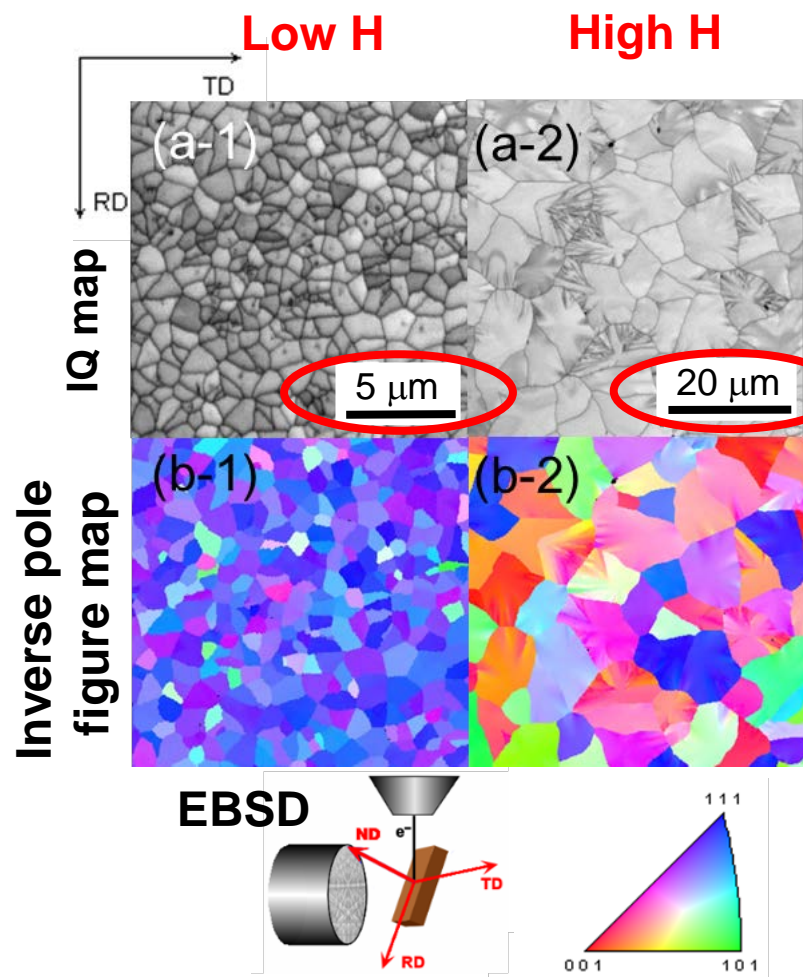
マグネトロンスパッタ(MS)

$as\text{-deposited } a\text{-In}_2\text{O}_3:\text{H}$ $\xrightarrow{T_a=160^\circ\text{C}}$ $s\text{pc-In}_2\text{O}_3:\text{H}$ ($T_a=250^\circ\text{C}$)



反応性プラズマ堆積(RPD)

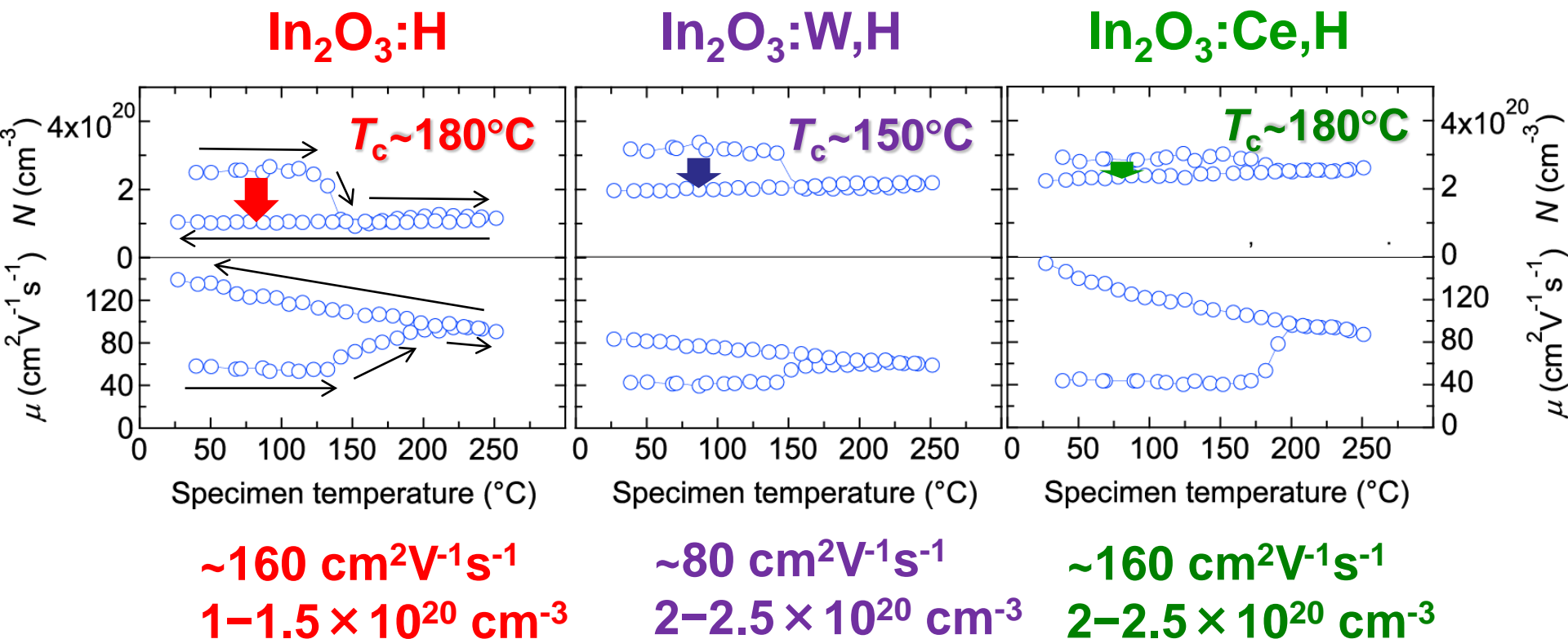
$s\text{pc-In}_2\text{O}_3:\text{H}$, $T_a=250^\circ\text{C}$



固相結晶化プロセスにより

歪の少ない結晶性に優れた多結晶薄膜を形成
 大粒径化 (MS: $\sim 400 \text{ nm}$, RPD: $1\text{--}10 \mu\text{m}$)

固相結晶化過程におけるキャリア濃度・移動度の変化 (温度可変のHall測定装置を用いて)



結晶化によりキャリアの生成・散乱機構の変化

(非晶質:酸素欠損由来のドナー ⇒ 結晶質:水素ドナー)

W, Ce添加によりキャリア濃度増加、Ceは高移動度、Wはやや移動度低い

W添加は結晶化温度を低減

恒温恒湿試験(85°C, 85RH%): 電気特性の変化

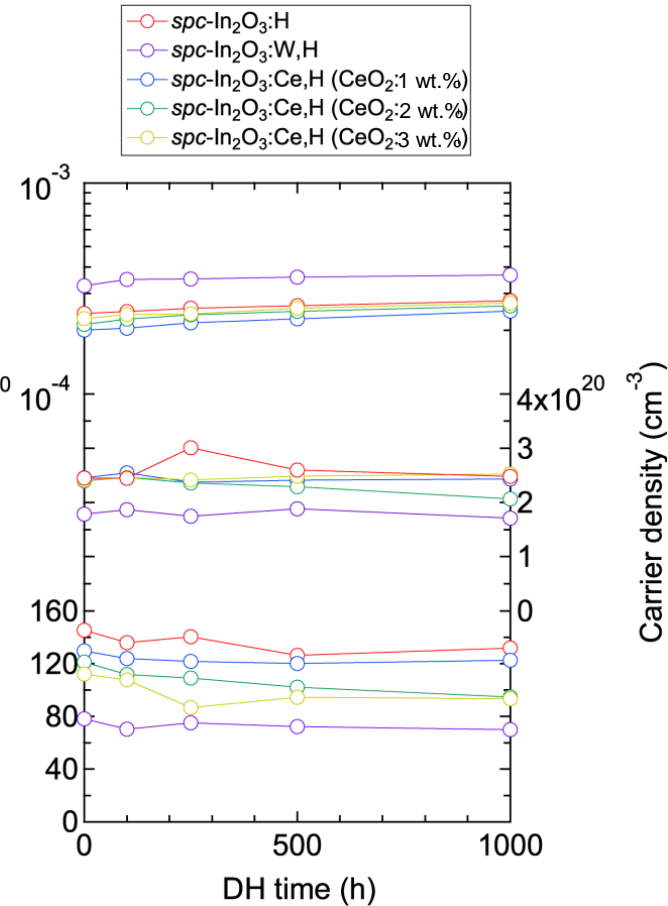
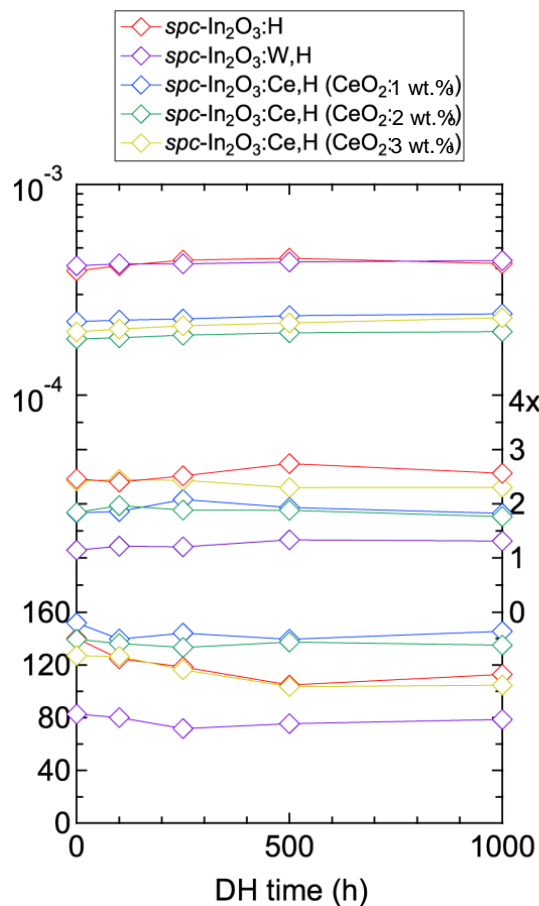
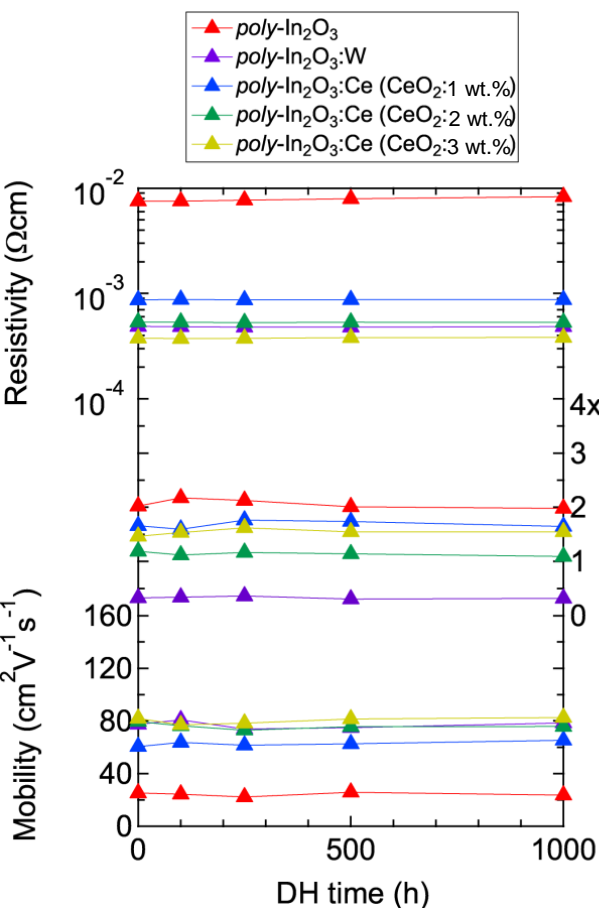
poly-In₂O₃:Me
($T_g=200^\circ\text{C}$)

spc-In₂O₃:H,Me
($T_g<60^\circ\text{C} + T_a=250^\circ\text{C}$)

very low H

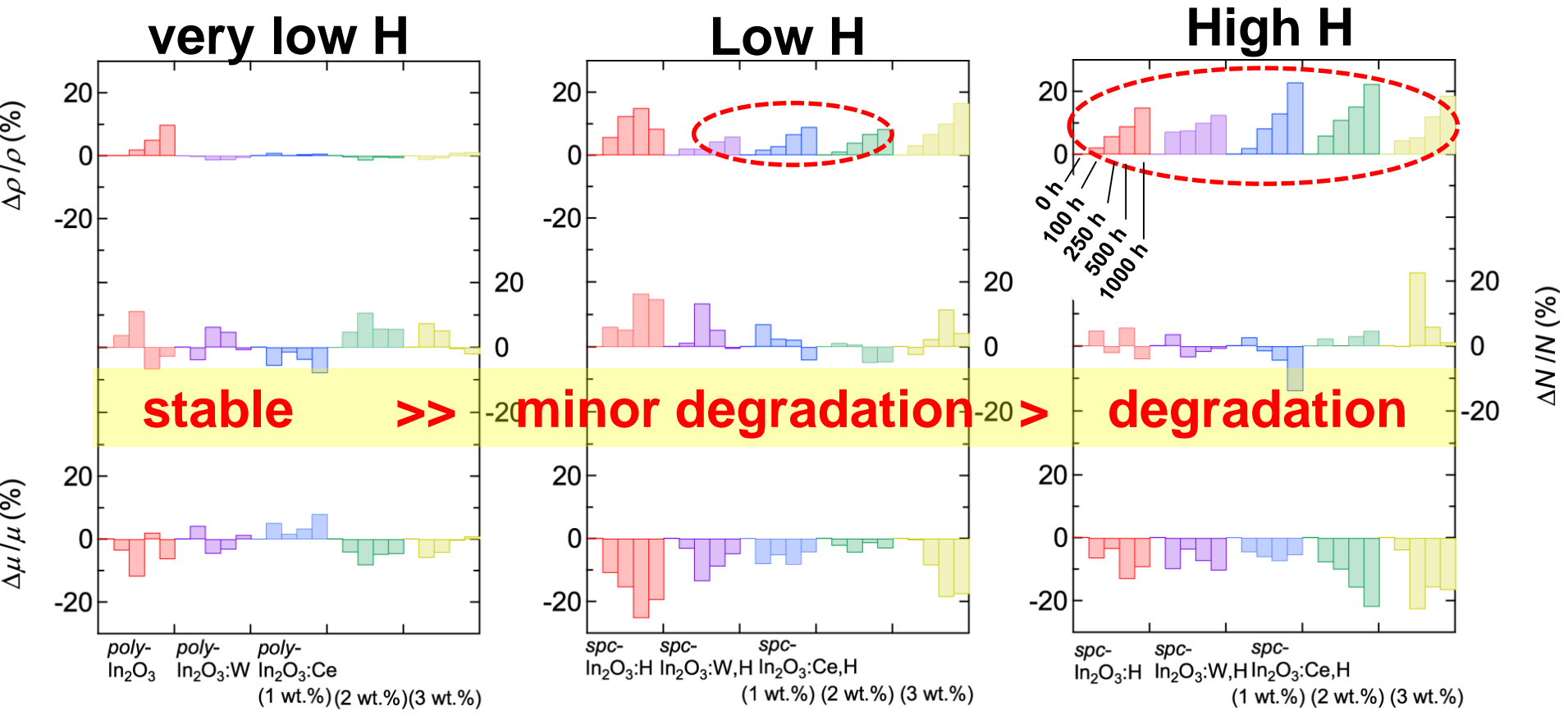
Low H

High H



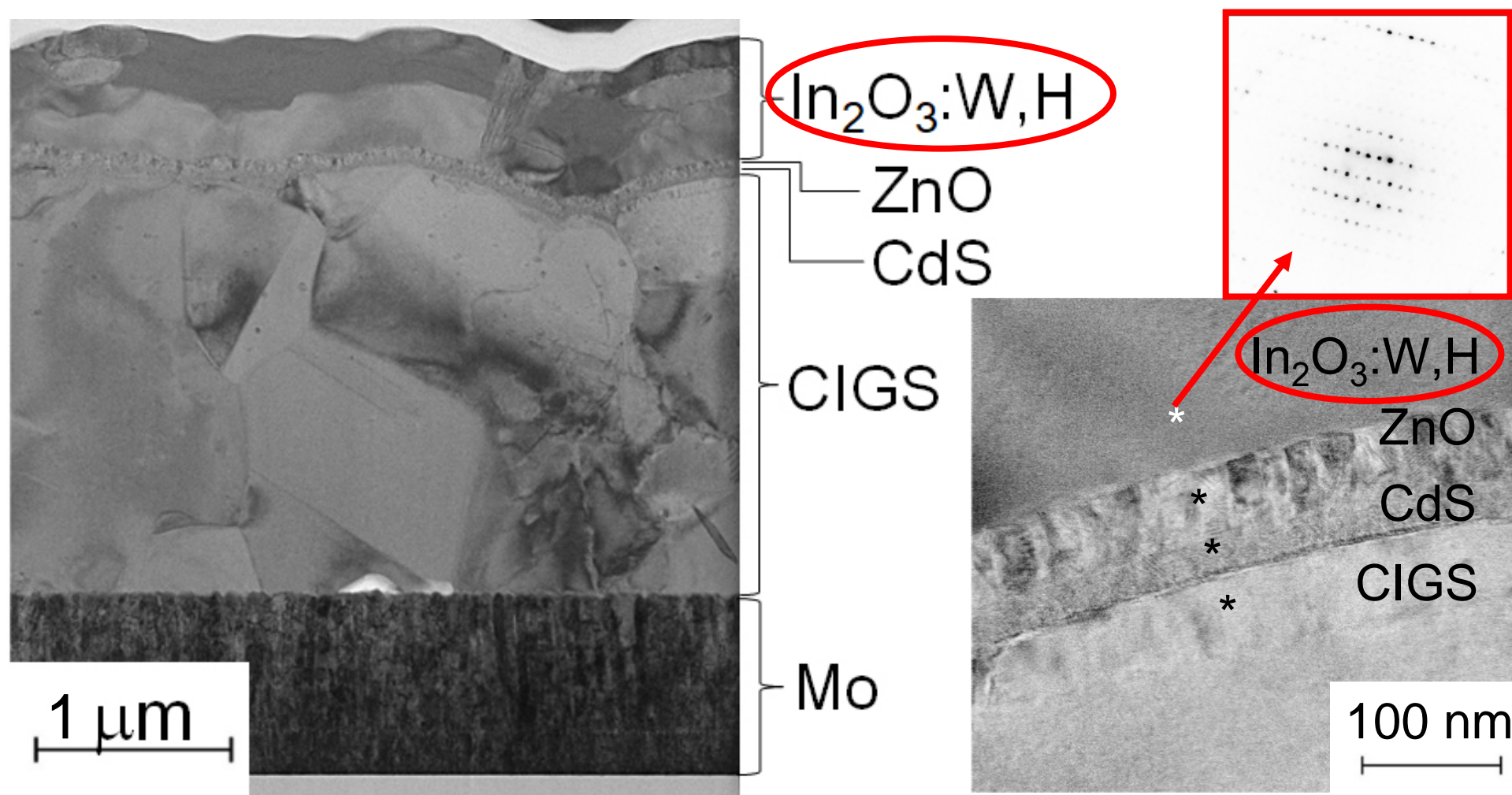
恒温恒湿試験(85°C, 85RH%): 初期値に対する変化率

poly-In₂O₃:Me (T_g=200°C) **spc-In₂O₃:H,Me** (T_g<60°C + T_a=250°C)



H量を多く含む固相結晶化膜は、DH時間とともに移動度減少
 安定な高移動度薄膜を形成するには低H量での固相結晶化(製膜中を含む)

In₂O₃:W,H窓電極を適用したCIGSミニモジュール



デバイス作製後の150°CアニールによりIn₂O₃:W,H窓電極は固相結晶化横方向に大きいグレイン(1 μm以上)、均一に下地を被覆

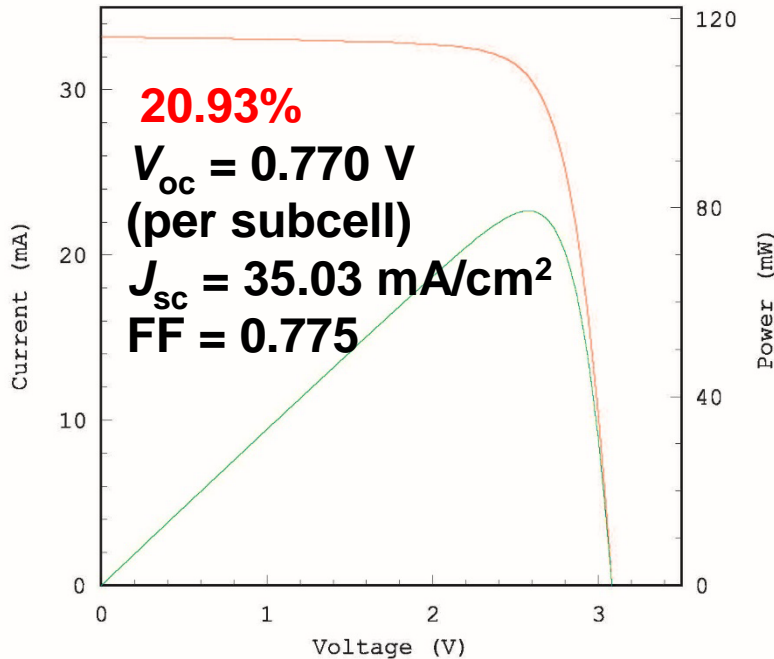
CIGSミニモジュール特性

SLG/Mo/CIGS/CdS/ZnO/IWOH/MgF₂

I-V CURVE

IEC60904-3Ed.3 3.792 cm²(designated area)
LACS

3.792 cm² (4 cells)



Date : 31 May 2018
Data No :SQ3469-8-1
Sample No :SQ3469-8
Repeat Times : 5

I _{sc}	33.21	mA
V _{oc}	3.081	V
P _{max}	79.4	mW
I _{pmax}	30.92	mA
V _{pmax}	2.567	V
F.F.	77.5	%
Eff(da)	20.93	%
DTemp.	25.0	°C
MTemp.	25.1	°C
DIrr.	100.0	mW/cm ²
MIrr.	99.9	mW/cm ²

Ref. Device No
CSI17
Cal. Val. of Ref.
124.67 [mA at 100mW/cm²]

Scan Mode
Voc to Isc



Efficiency tables

(version 52, 2018/6)*

Sub-module

(Solar Frontier)

841 cm² (70 cells, Cd free)

19.2%

V_{oc} = 0.685 V

(per subcell)

J_{sc} = 37.95 mA/cm²

FF = 0.737

Cell

(Solar Frontier)

1.041 cm²

22.9%

V_{oc} = 0.744 V

J_{sc} = 38.77 mA/cm²

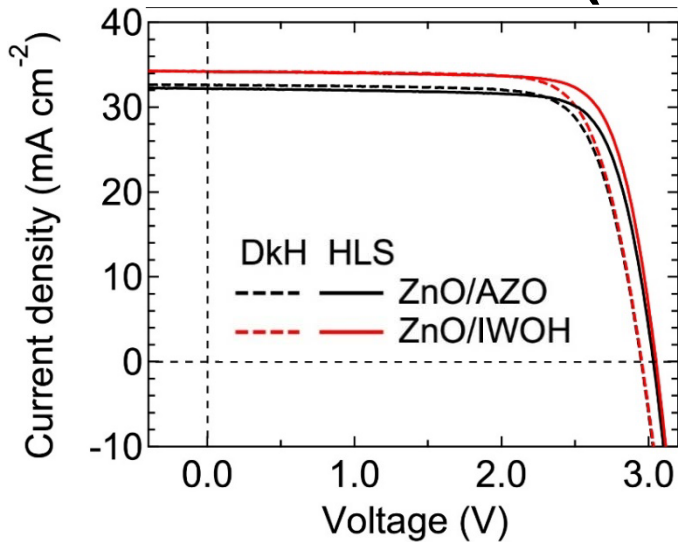
FF = 0.795

*M. A. Green *et al.*,

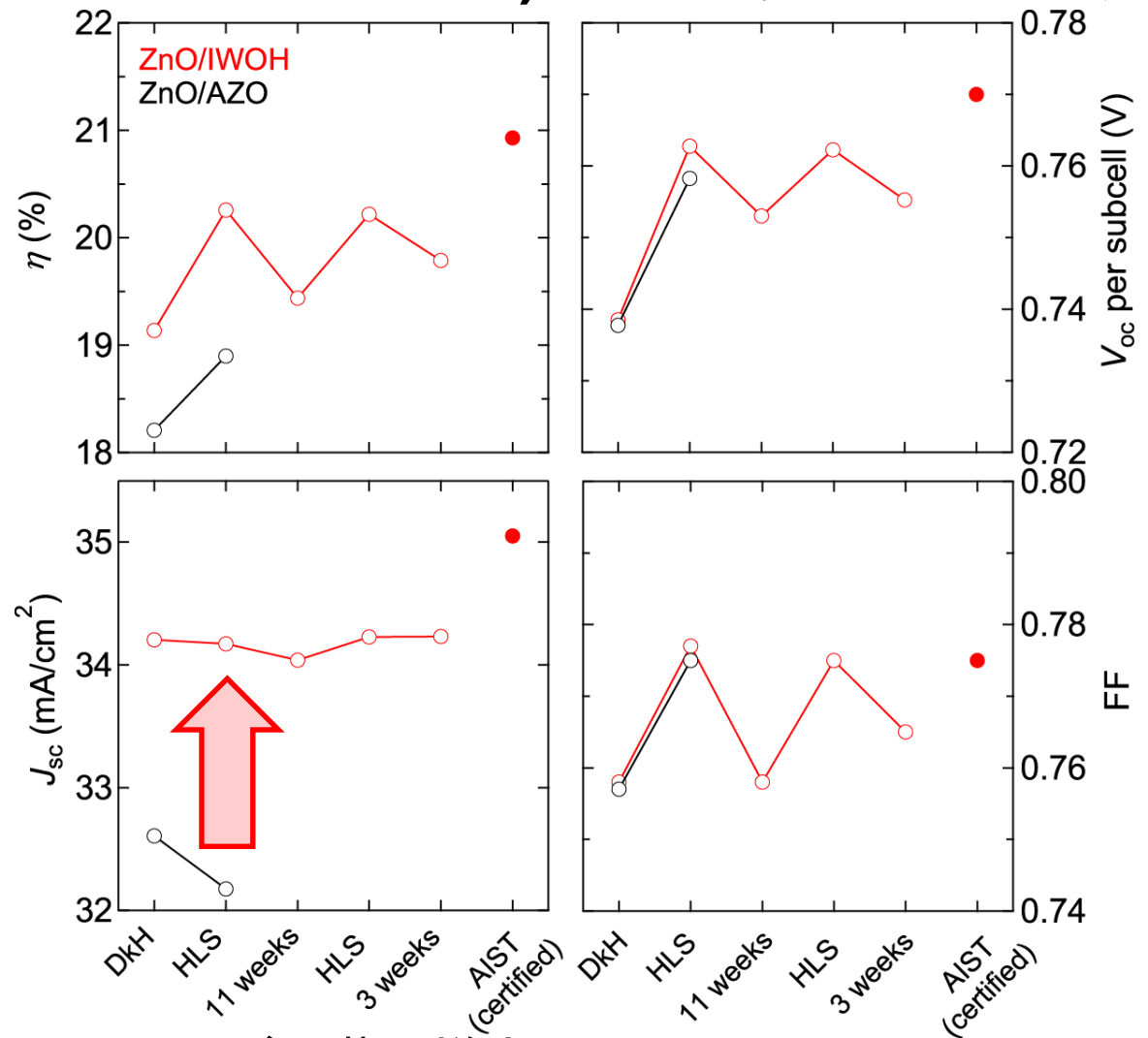
PIP 26 (2018) 427.

高 V_{oc}: KF-, NaF-PDTとHLSによる高い正孔濃度
高 J_{sc} × FF: 高移動度TCO適用

モジュール特性(in-house vs certified)と特性変化の挙動

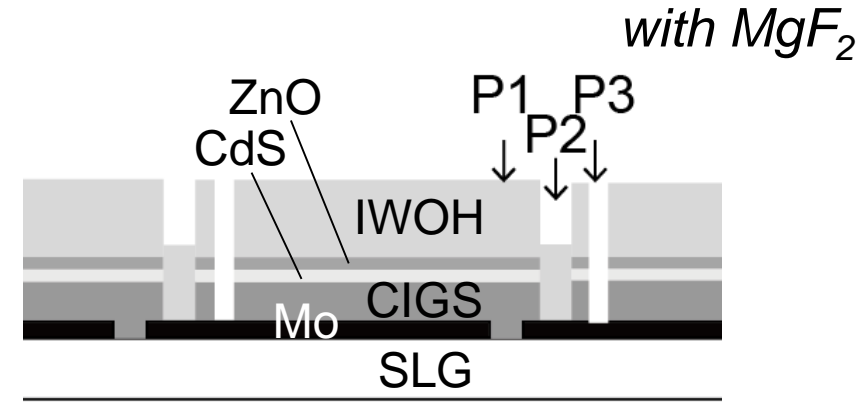
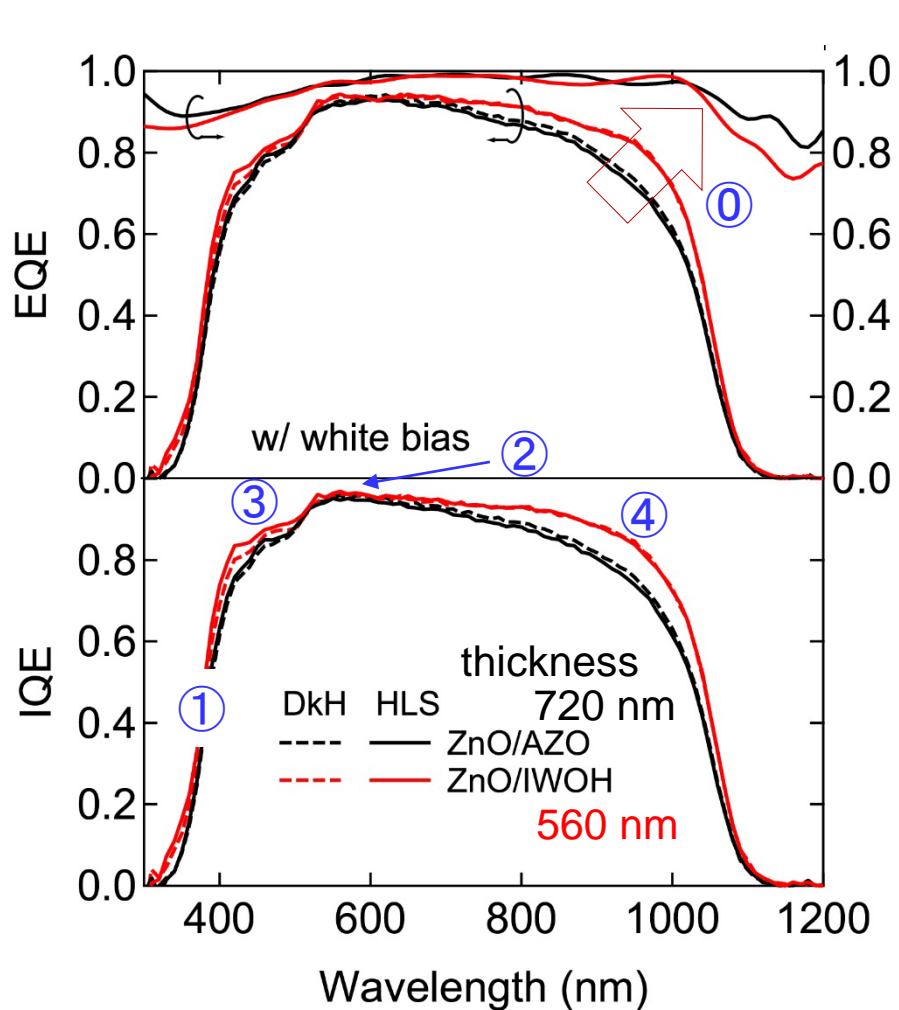


DkH: dark heating
⇒ 基底状態
HLS: heat light soaking
⇒ 準安定状態



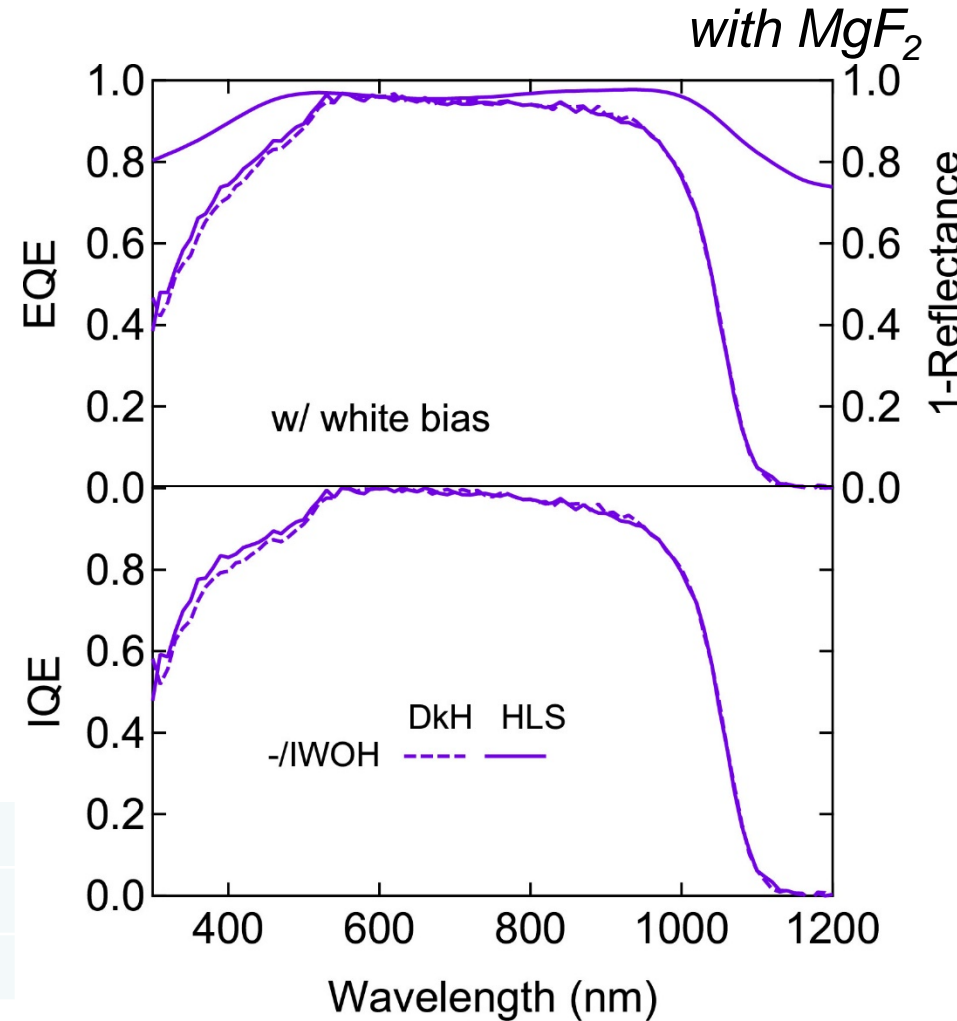
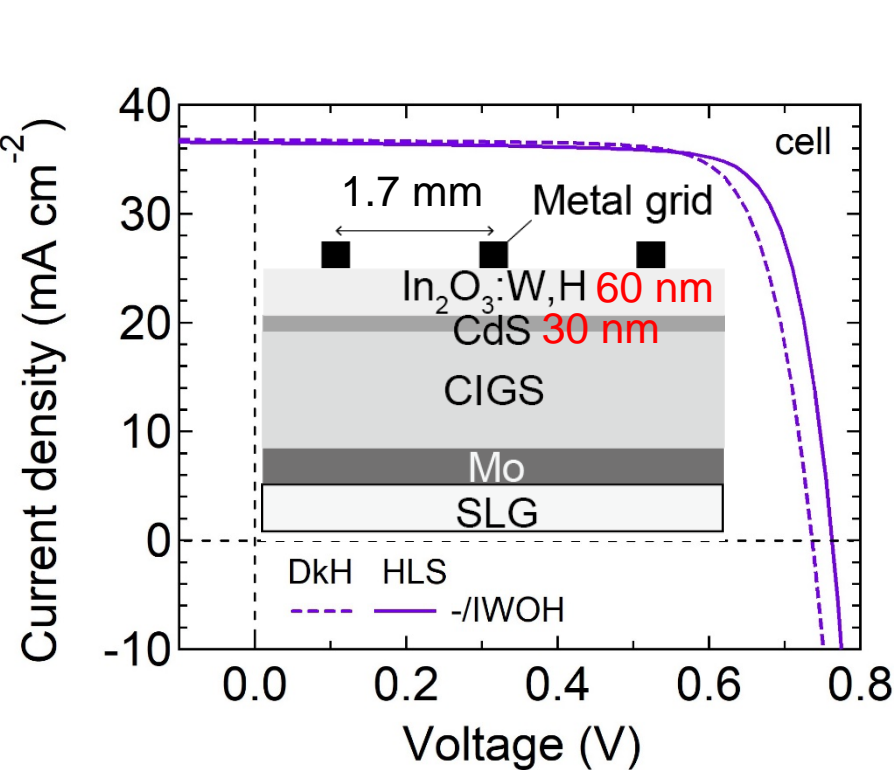
$\text{In}_2\text{O}_3:\text{W,H}$ を用いることにより、 $J_{sc} \times \text{FF}$ が顕著に増大
変換効率は1%程度変動(←CIGS正孔濃度の変化)
高効率化 & 高安定化を実現する上で正孔濃度の制御は重要

ミニモジュールの分光感度特性から分かる改善の余地



- ① TCOによる吸収ロス低減
- ② ZnO高抵抗バッファ層による吸収ロス
→ $Mg_xZn_{1-x}O$ など
→ なし + 極薄TCO + グリッド電極
(平坦なCIGS層で可能)
- ③ スクライブによるデッドエリア: 4%超
($>200 \mu m$)
- ④ CdS(30 nm厚)による吸収ロス
→ 新規バッファ層
- ⑤ CIGSの長波長感度
→ Ga/(Ga+In)プロファイルの最適化

高抵抗ZnOなし&極薄IWOH 窓電極のCIGSセル



	η (%)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm^{-2})	FF
DkH	20.71	0.736	36.74	0.766
HLS	21.82	0.763	36.48	0.784

平坦性に優れたCIGS薄膜を用いることにより、高抵抗ZnO層(シャント防止)は不要
 極薄 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{W,H}$ 薄膜(60 nm)を用いても、低い直列抵抗
 ⇒高い短波長・長波長感度を実現、グリッド電極付きモジュール構造でも期待

グリッド電極付きCIGSモジュール

グリッド電極付きCIGSモジュール構造の提案

J. Kessler, SOLMAT 75 (2003) 35.

In₂O₃系TCOとAgペーストとの接触抵抗に関する報告 (SHJセル)

E. Kobayashi (Choshu)
27th EU-PVSEC, 1619 (2012).
28th EU-PVSEC, 691 (2013).

まとめ

・主題である高移動度TCOに加えて、過去のBreakthroughを紹介

1. CIGS製膜時の $P_{[Se]/[In+Ga]}$ 制御: CIGS平坦化、CIGS膜高品質化
2. CIGS製膜後のKF-PDT処理: CIGS/CdS界面の高品質化
3. KF-, NaF-PDT+HLS処理: 界面の高品質化、CIGS正孔濃度増大
4. **高移動度TCO適用**: TCOによる電気・光学的損失の低減

製法: 非晶質 $In_2O_3:H,Me$ (Me: W, Ce)を固相結晶化 (MS, RPD)

物性: **$80-160\text{ cm}^2V^{-1}s^{-1}@2-3 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$** 、DH耐性あり

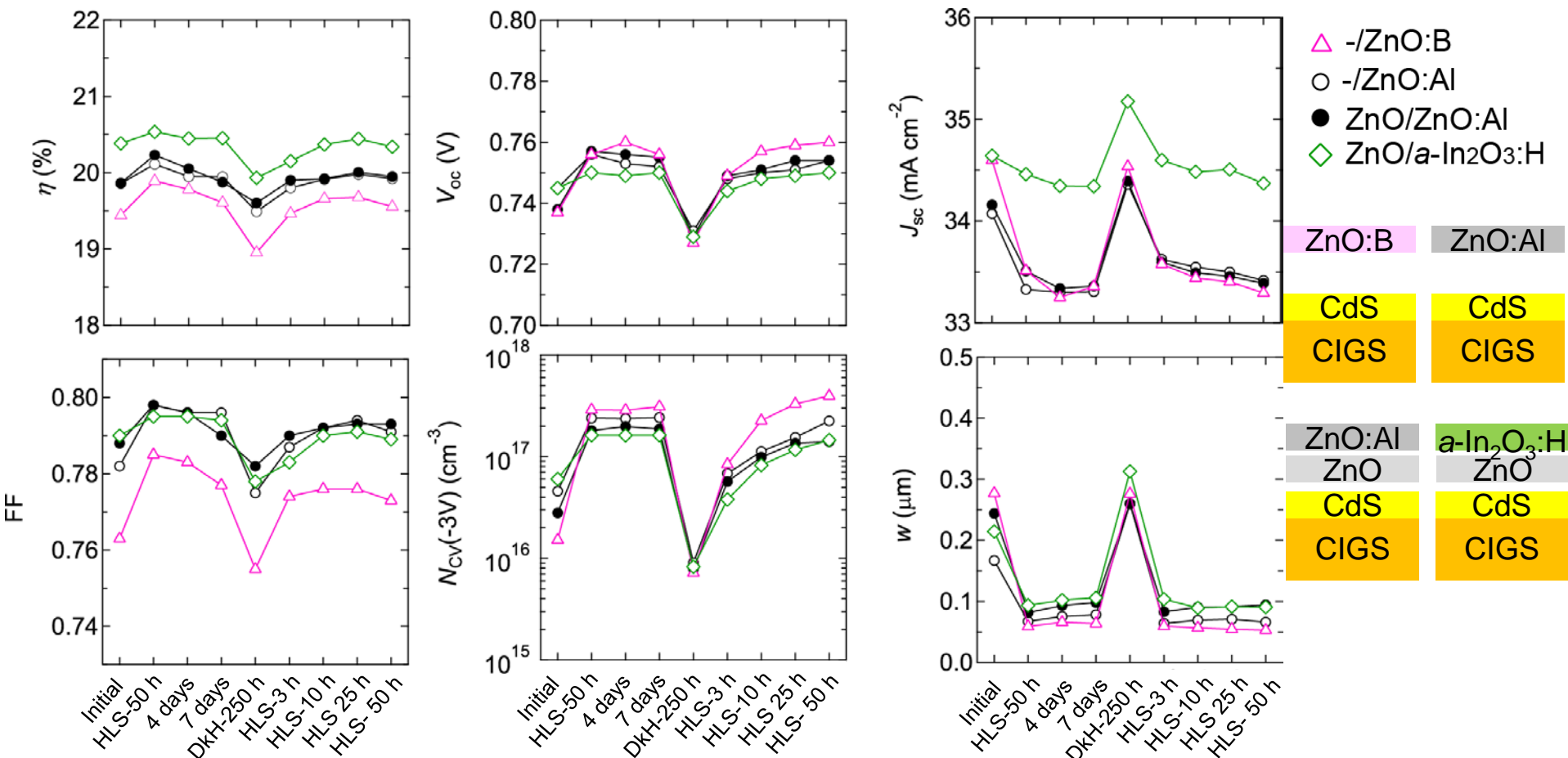
・上記技術を結集し、**20.9%**と高い変換効率を**モジュール構造で達成**

・改善の余地

1. ZnO高抵抗バッファ層のバンド間遷移による吸収損失
 - (a)新規ワイドギャップバッファ層
 - (b)なし+極薄高移動度TCO+グリッド電極付きモジュール(平坦なCIGS吸収層で可能)
2. スクライブ幅: 現状 $>200\text{ }\mu\text{m}$ (デバイス面積の4%超に相当)
3. GGI $[Ga/(Ga+In)]$ プロファイル最適化による長波長感度向上
4. CIGSセルの耐熱性改善と $In_2O_3:Ce,H$ など更なる高移動度TCOの適用
5. CIGS正孔濃度制御による特性安定化

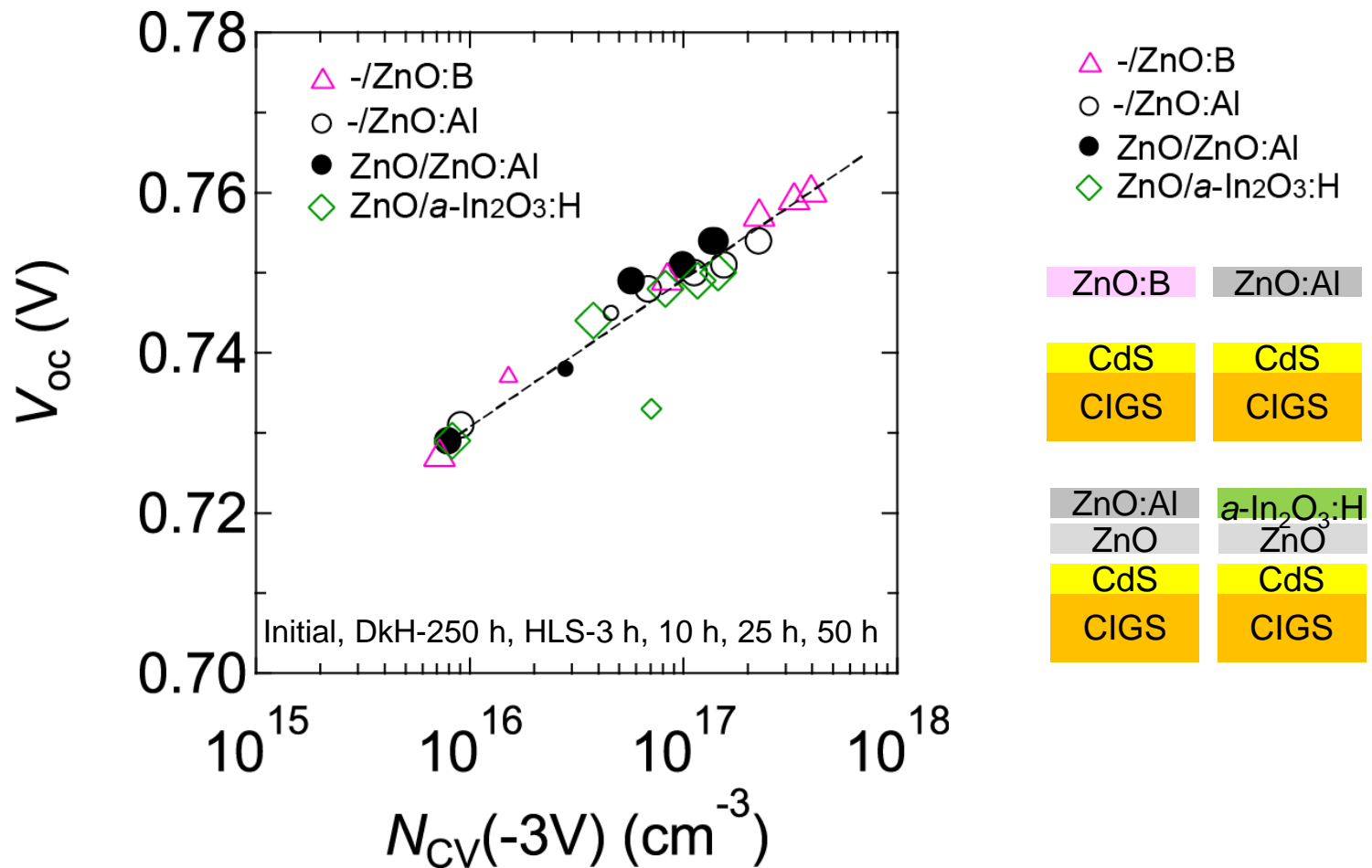
本研究は産総研内部予算による助成、NEDOの委託を受け実施致しました。関係各位に感謝致します。

CIGSセル性能の準安定性(経時変化)



熱・光履歴によりCIGS層内の見かけのアクセプタ濃度(C-V測定より)は大きく変化
 HLS処理により形成した準安定状態は、数日という時間スケールで安定@室温
 DKH処理によりCIGS太陽電池は基底状態へ
 デバイス作製後の初期特性は窓層の製造条件に依存した準安定状態を反映

CIGSセル性能の準安定性 (V_{oc} とC-V測定による正孔濃度)



V_{oc} はC-V測定より算出されるCIGS層内の見かけのアクセプタ濃度と1:1の対応
 HLS時間による正孔濃度の変化は窓層材料および材料の組み合わせにより異なる