

CIGS太陽電池のアルカリ金属添加効果

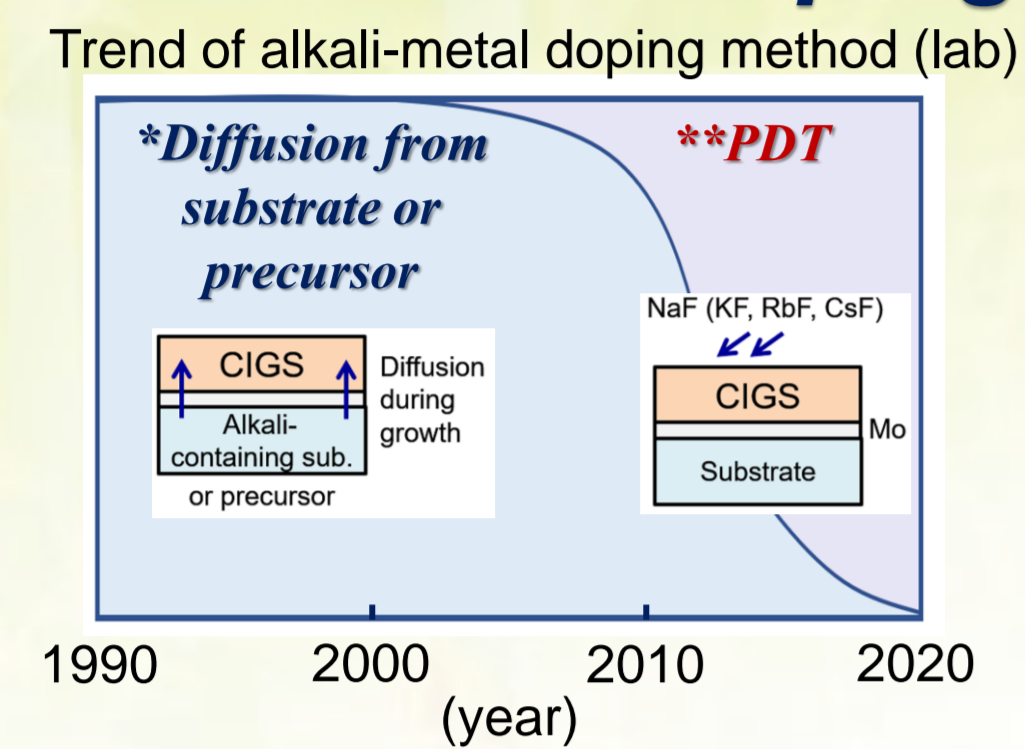
～軽いリチウムLiから重いセシウムCsまで～

石塚尚吾¹、上川由紀子¹、西永慈郎¹、田口昇²
産業技術総合研究所 ¹省エネルギー研究部門、²電池技術研究部門

研究の目的

Alkali-metal effects on CIGS solar cells have long been studied but detailed mechanisms are still open to discussion

Alkali-metal doping



PDT (postdeposition treatment)

Li Na K Rb Cs
 $V_{oc} \uparrow$ & $FF \uparrow$ (Eff. \uparrow), $N_{CV} \uparrow$

Diffusion from substrate or precursor

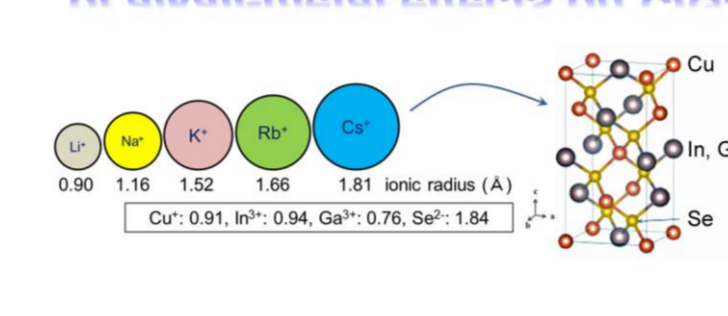
Li Na K Rb Cs
 $V_{oc} \uparrow$ & $FF \uparrow$ (Eff. \uparrow), $N_{CV} \uparrow$, (112) \uparrow
Grain size \downarrow

Red: No or very few reports to date (This study)
Blue: Well studied

This study

Focus on Comparative study on Light & heavy alkali-metal effects on CIGS & CGS

Systematic knowledge of alkali-metal effects on CIGS



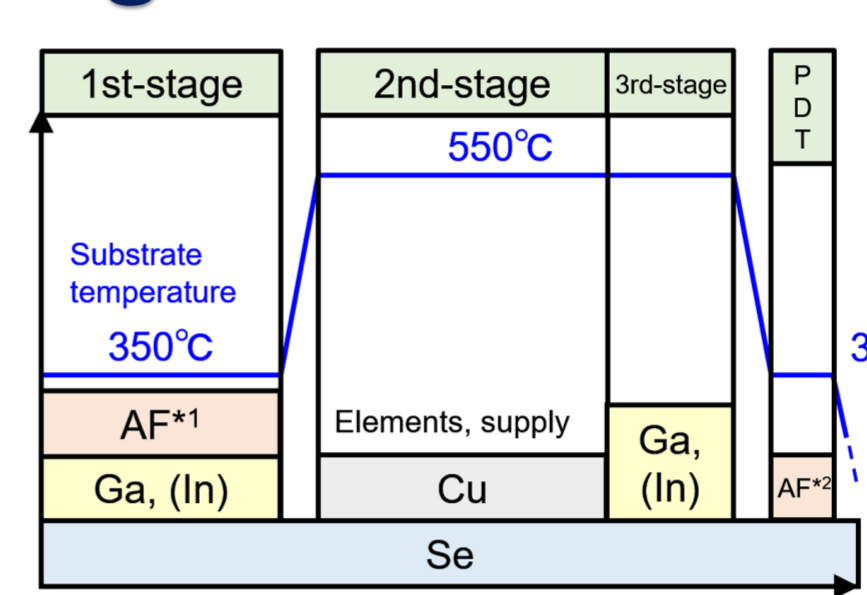
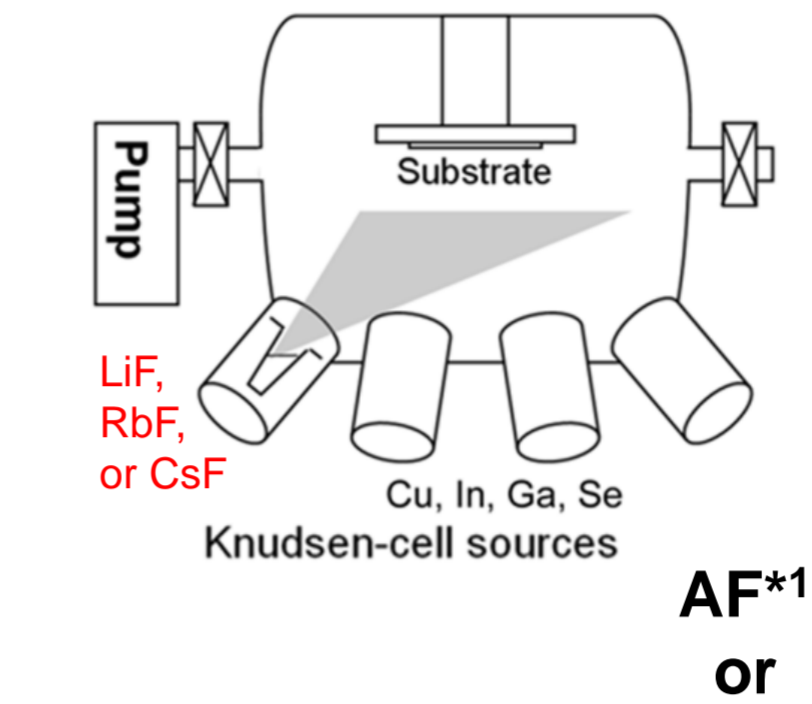
*NaF precursor^[1], MoNa^[2], sputtered SLG^[3], etc.
**NaF-PDT^[4], KF-PDT^[5], RbF-PDT^[6], Cs-treatment^[7]
 $\eta \sim 20.4\%$ \rightarrow $\eta \sim 22.6\%$ \rightarrow $\eta \sim 23.35\%$
Small area cell efficiency \rightarrow

- [1] e.g. M. A. Contreras et al., Proc. 26th IEEE PVSC (1997), p.359.
- [2] e.g. L. Mansfield et al., Proc. 37th IEEE PVSC (2011), p.003636.
- [3] S. Ishizuka et al., Appl. Phys. Lett. 93, 124105 (2008).
- [4] D. Rudmann et al., Appl. Phys. Lett. 84, 1129 (2004).
- [5] A. Chirila et al., Nat. Mater. 12, 1107 (2013).
- [6] P. Jackson et al., Phys. Stat. Sol. RRL 8, 583 (2016).
- [7] M. Nakamura et al., IEEE J. Photovolt. 9, 1863 (2019).

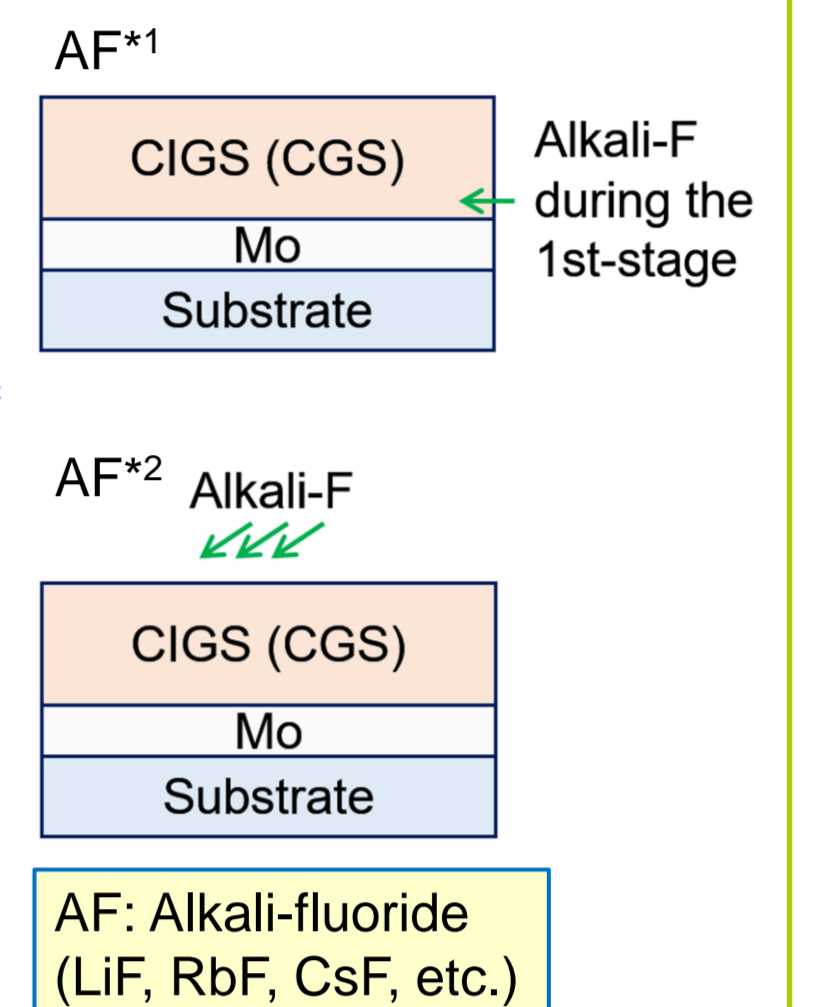
実験

CIGS & CGS film growth

Three-stage coevaporation



AF*1: LiF or RbF supply @1st-stage
or
AF*2: LiF- or RbF (CsF)-PDT

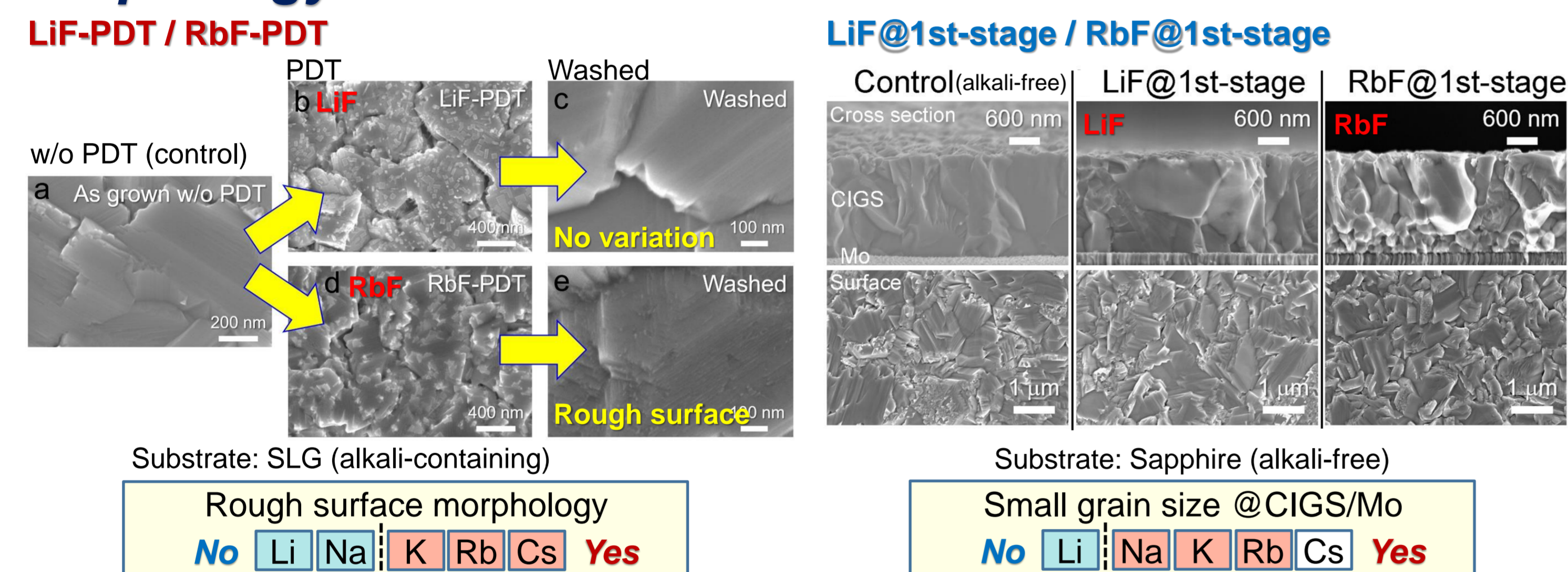


Characterization

Morphology (SEM), alkali depth profiles (SIMS), XRD, N_{CV} , PL, solar cell parameters

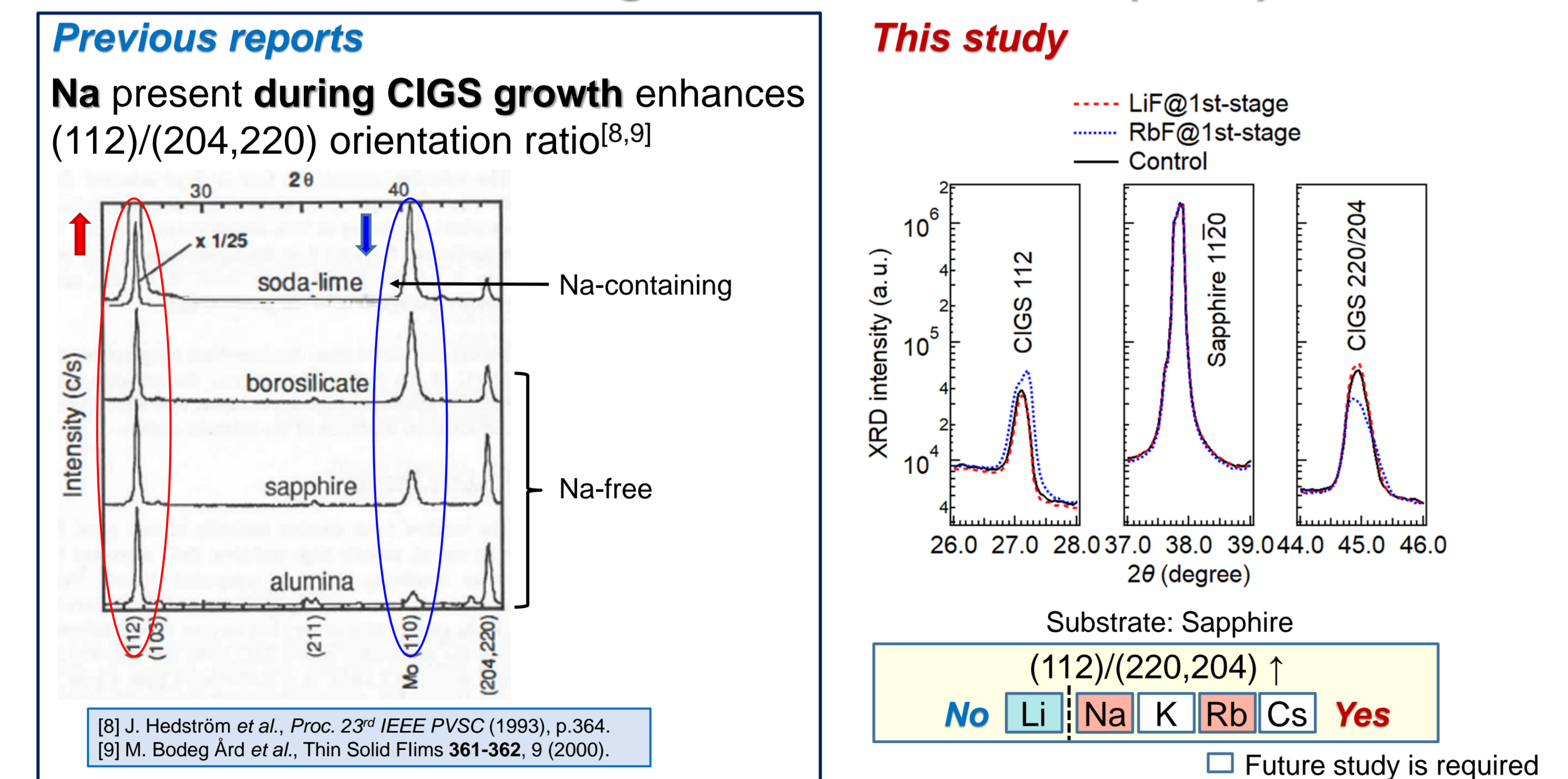
結果と考察

Morphology variations



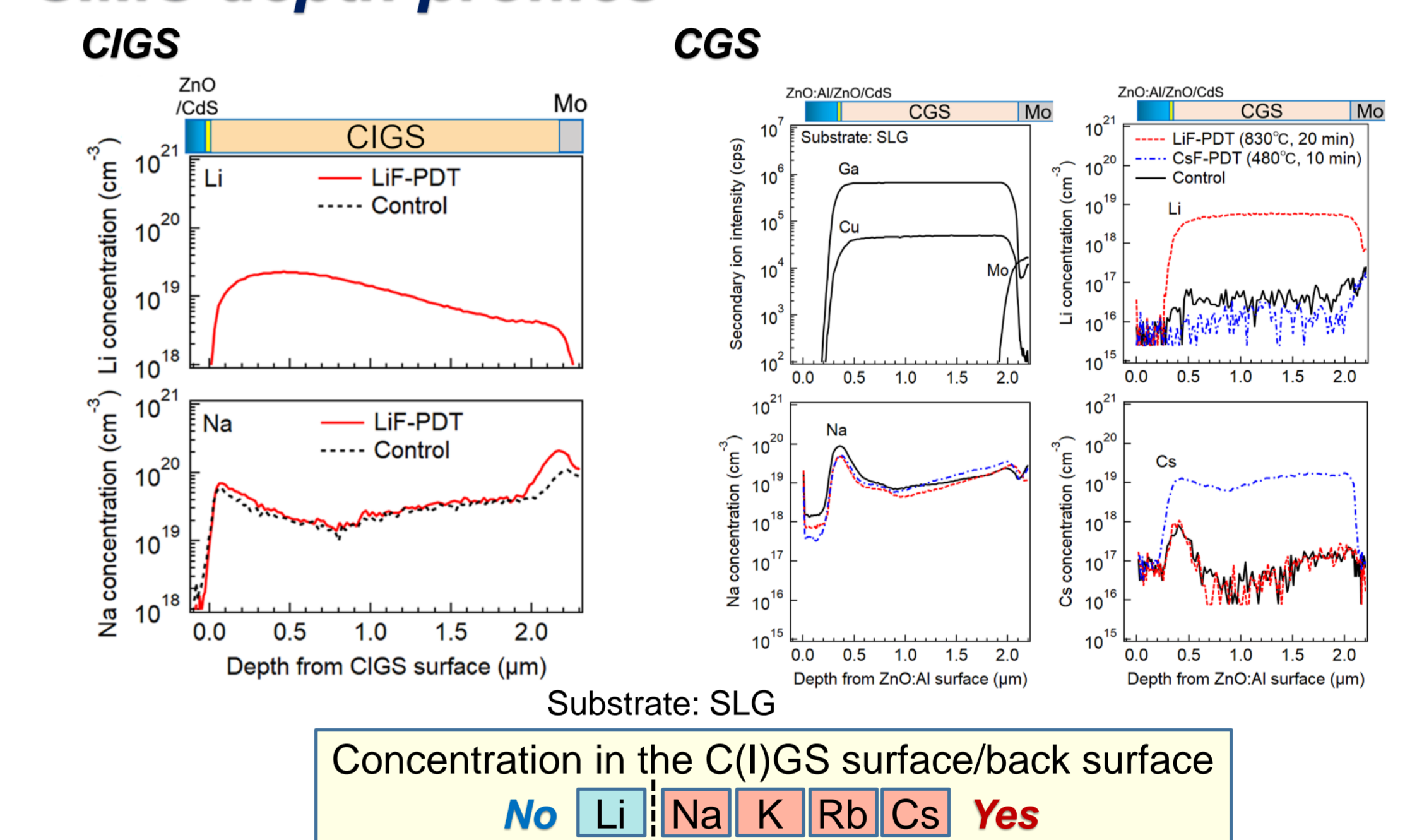
PDT (CIGS薄膜形成後のアルカリ金属添加)による表面形態変化は、軽いLi、Naでは見られず、Kもしくはそれより重いアルカリ元素でのみ明瞭に観察される。一方、CIGS製膜中に存在することで小粒径化を招くのはNaがそれより重い元素である。

Alkali-effects on CIGS growth orientation (XRD)



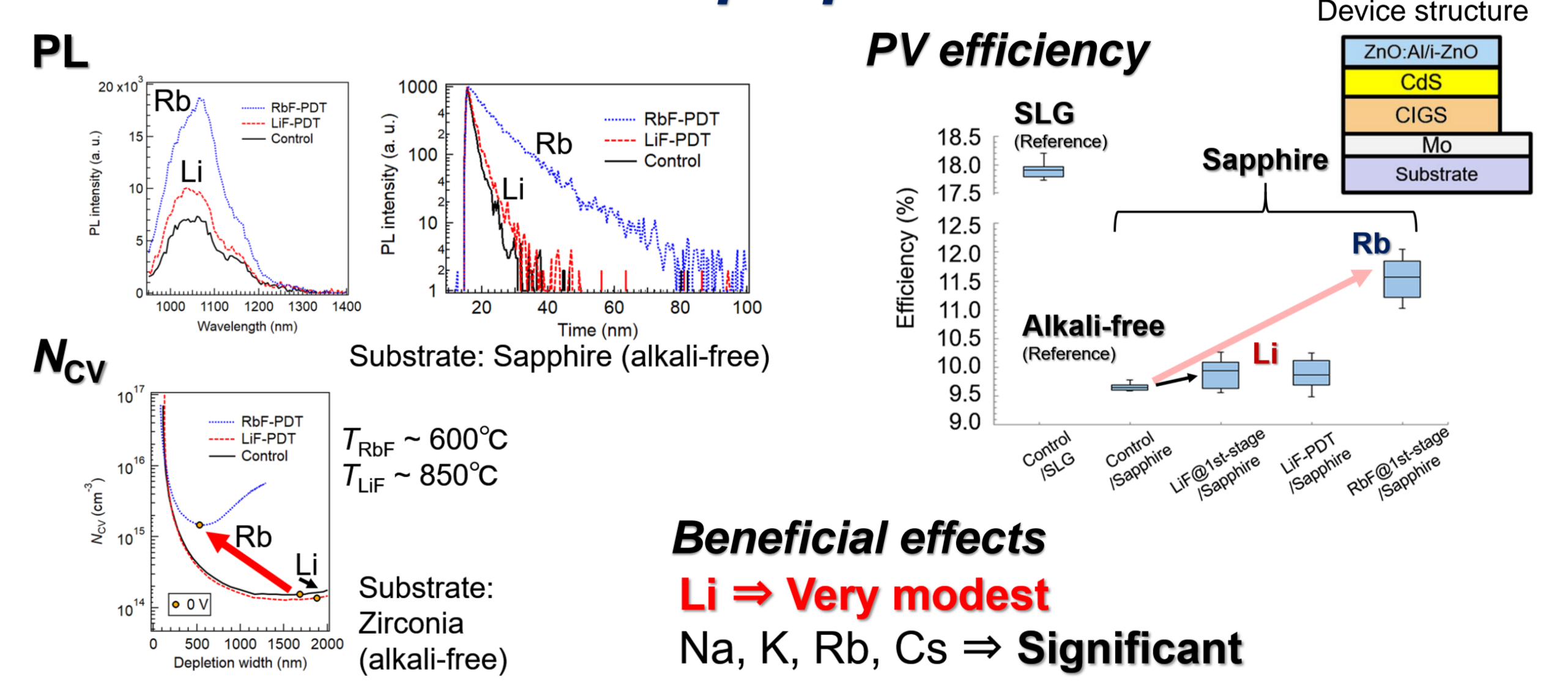
製膜中にNaが存在することで(112)配向が強くなるのが知られるが、Liではその傾向は見られない。一方、重いRbではNaと同様に(112)配向が強くなる傾向を確認。

SIMS depth profiles



Naとそれより重いアルカリ金属はCIGS表面やCIGS/Mo裏面界面に多く偏析する傾向が知られるが、軽いLiではそのような傾向は見られない。

PL & Solar cell device properties



Naよりも重いアルカリ金属はCIGS太陽電池性能の向上に大きな効果があるが、軽いLiはほとんどない。Li添加でも性能向上が見られるCu₂ZnSnS₄系太陽電池とは対照的な結果。

結論

CIGSにおけるアルカリ金属添加効果は、薄膜組成や添加方法にも依存するが概ね下記の傾向が確認された。

Alkali-metal effects on Cu(In,Ga)Se₂ [Ga]/([Ga]+[In]) ~ 0.3

CIGS film & device property	Li	Na	K	Rb	Cs
Surface pore formation (PDT)	×	×	○	○	○
(112) \uparrow	×	○	-	○	-
Grain size (doping during growth) \downarrow	×	○	○	○	-
N_{CV} (PDT) \uparrow	×	○	○	○	○
N_{CV} (doping during growth) \uparrow	○	○	○	○	-
PL intensity \uparrow	△	○	○	○	○
PL lifetime \uparrow	△	○	○	○	○
PV efficiency \uparrow	△	○	○	○	○

(112): (112)/(204,220) growth orientation ratio, PDT: Postdeposition treatment, N_{CV} : Nominal carrier density, PL: Photoluminescence, PV: Photovoltaic. ○, △, ×: This study. -: Future work (probably ○)

謝辞

本研究は、公益財団法人三菱財団自然科学研究助成 (ID: 201910001)、JSPS科研費19K05282、および一部NEDOの支援により実施されました。厚く御礼申し上げます。

また、デバイス作製および評価測定における樋口博文氏、飯岡正行氏、高橋秀樹氏の協力を感謝致します。

参考文献

- 本研究成果の詳細は下記文献より参照可能です。
- S. Ishizuka and P. J. Fons, ACS Appl. Mater. Interfaces **12**, 25058 (2020).
 - S. Ishizuka, N. Taguchi, J. Nishinaga, Y. Kamikawa, and H. Shibata, Sol. Energy **211**, 1092 (2020).
 - S. Ishizuka, N. Taguchi, and P. J. Fons, J. Phys. Chem. C **123**, 17757 (2019).