

インジウムを含まないカルコパイライト系 薄膜太陽電池の高効率化

先端産業プロセス・高効率化チーム
石塚尚吾

CIGS太陽電池の変換効率

小面積セル20.9%^[1]、ミニモジュール18.7%^[2]、モジュール15.7%^[3]

モジュールの高効率化 ← 小面積セル高効率化

課題

- ・ワイドギャップ材料による高効率化
- ・アルカリ効果の再検討と最適利用
 - ・バッファ層
 - ・透明導電膜

[1] ソーラーフロンティアプレスリリース (2014年4月2日).

[2] Solibro (2013年9月).

[3] Samsung SDI (2013年11月)、他2社.

ワイドギャップCuGaSe₂太陽電池の高効率化に 取り組む意義

1. 高Ga組成CIGS太陽電池などのワイドギャップカルコゲナイド太陽電池の高効率化技術開発の指針設計
2. CuGaSe₂(CGS)のバンドギャップ1.68eV
⇒ 多接合型太陽電池の上部セル材料としても有望

CuGaSe₂太陽電池の世界最高効率を達成

今回の成果

三元CuGaSe₂太陽電池で10%以上の効率の報告は初めて

η (%)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF
10.98	0.901	17.09	0.713

[1] S. Ishizuka, et al., *Appl. Phys. Lett.* **103**, 143902 (2013).

従来への報告

これまでのCuGaSe₂太陽電池最高効率

η (%)	Note	Ref.
9.5	多結晶薄膜	NREL [2]
9.7 (act. area)	単結晶CGS	Univ. Konstanz [3]
10.2 (In含有)	表面In添加 (CIGS化)	NREL [4]

[2] D. Young, et al., *Prog. Photovoltaics* **11** (2003) 535.

[3] M. Saad, et al., *Appl. Phys. A* **62**, (1996) 181.

[4] J. AbuShama, et al., *Conf. record of the 31st IEEE-PVSC* (2005) pp.299.

CuGaSe₂太陽電池

$\eta \sim 3.5\%$ ^[1]

Alkali-free

Cu/CuGaSe₂ショットキー接合型

$V_{oc} \sim 0.4 \text{ V}$, $J_{sc} \sim 16 \text{ mA/cm}^2$, $FF \sim 0.48$

CVT法 **単結晶CGS**

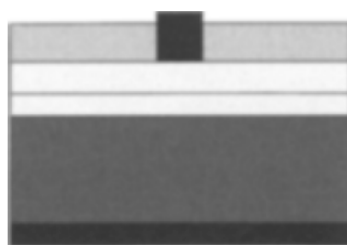
結晶サイズ $\sim 5 \times 5 \times 0.4 \text{ mm}^3$

$n_p \sim 6.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (Hall測定値)

$\mu \sim 40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$

$\eta \sim 9.7\%$ ^[2]

Alkali-free



indium front contact

MgF₂ layer

ZnO layer

CdS thin film

CuGaSe₂ crystal

gold back contact

CVT法 **単結晶CGS**

結晶サイズ $\sim 10 \times 4 \times 1 \text{ mm}^3$

$n_p \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (Hall測定値)

$\mu \sim 40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$

$\eta \sim 9.5\%$ ^[3]

三段階法 **多結晶CGS**

$n_p \sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (C-V測定値)

$\eta \sim 10.98\%$ ^[4]

三段階法 **多結晶CGS**

$n_p \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (C-V測定値)

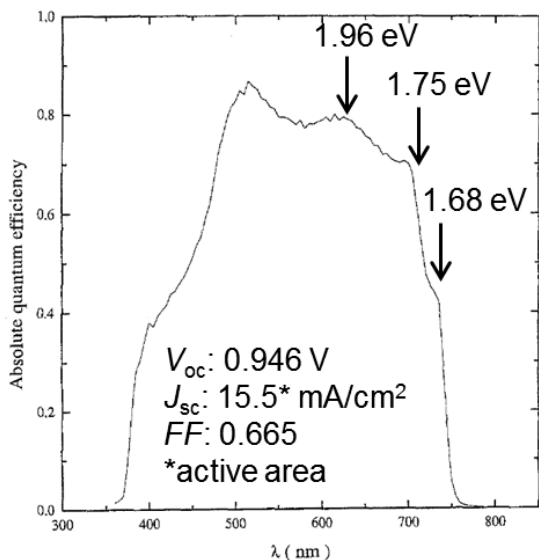
[1] J. Stankiewicz, et al., *Appl. Phys. Lett.* **35**, 70 (1979). [2] M. Saad, et al., *Appl. Phys. A* **62**, 181 (1996).

[3] D. L. Young, et al., *Prog. Photovolt.* **11**, 535 (2003). [4] S. Ishizuka, et al., *Appl. Phys. Lett.* **103**, 143902 (2013).

分光感度特性

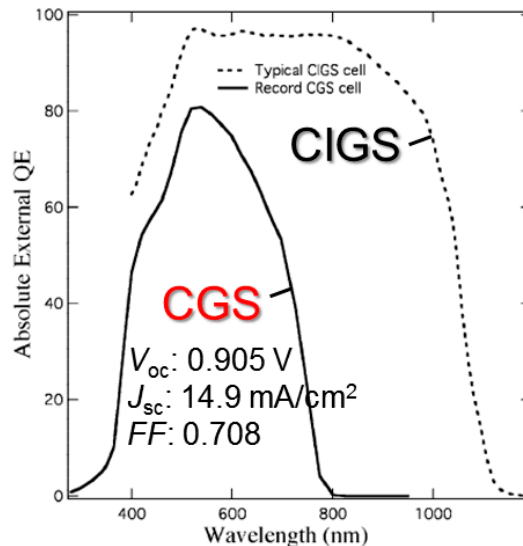
$\eta \sim 9.7\%$ ^[1] **Alkali-free**

CVT法 単結晶CGS



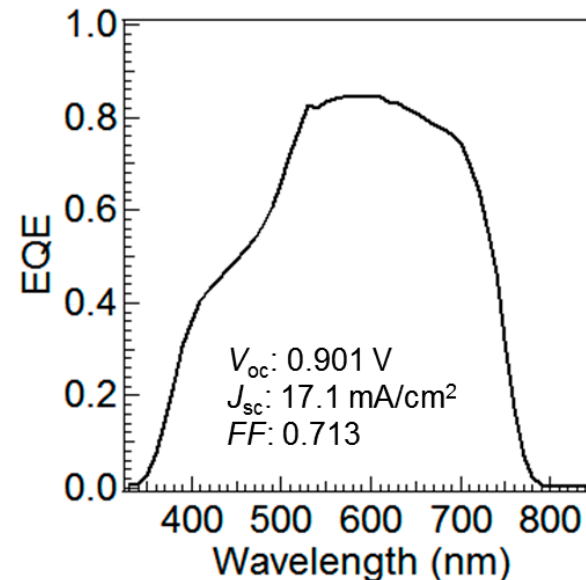
$\eta \sim 9.5\%$ ^[2]

三段階法 多結晶CGS



$\eta \sim 10.98\%$ ^[3]

三段階法 多結晶CGS



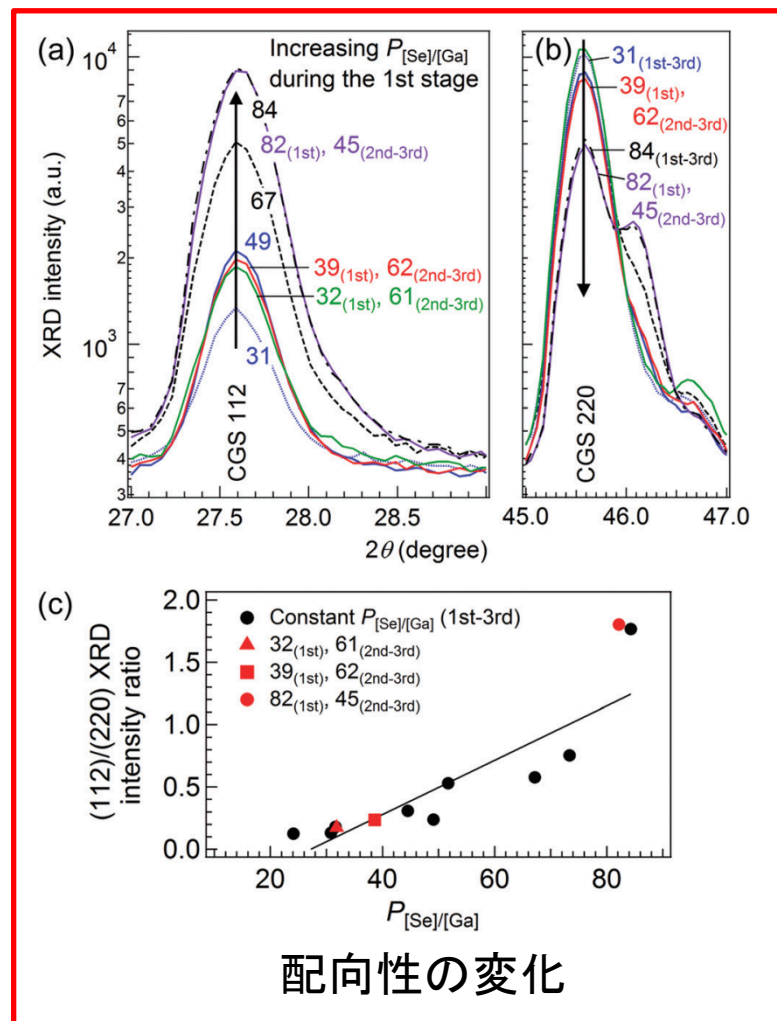
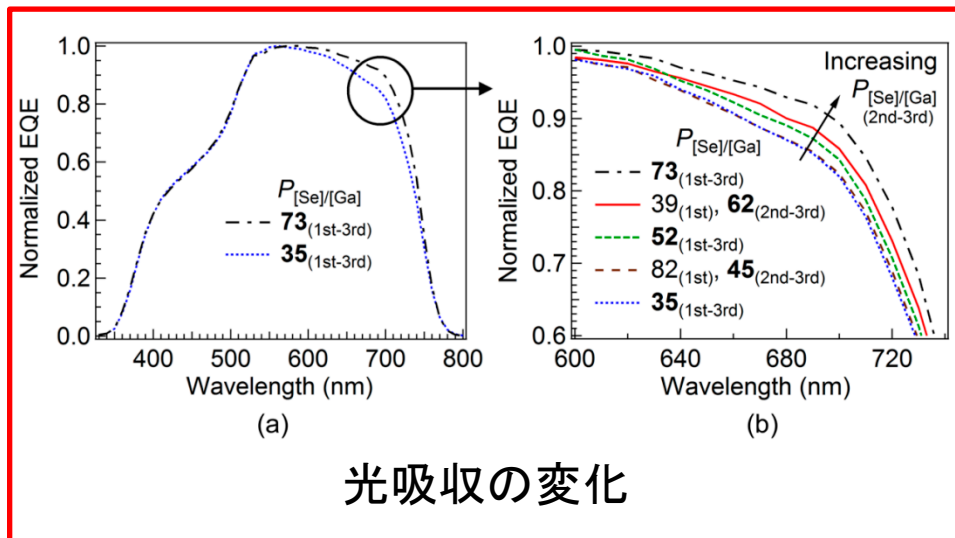
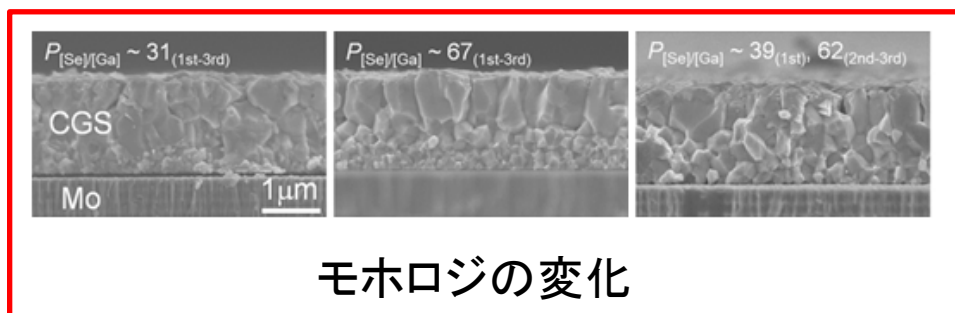
CGSの価電子帯: $\text{Cu}3d + \text{Se}4p$
 \Rightarrow 3つのサブレベル

- [1] M. Saad, et al., *Appl. Phys. A* **62**, 181 (1996).
- [2] D. L. Young, et al., *Prog. Photovolt.* **11**, 535 (2003).
- [3] S. Ishizuka, et al., *Appl. Phys. Lett.* **103**, 143902 (2013).

製膜時のSe分圧でCuGaSe₂薄膜物性を制御

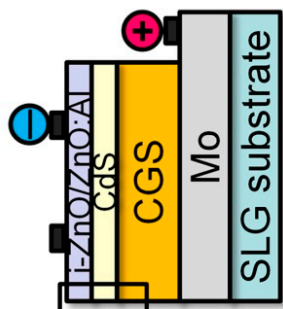
製膜時のSe供給量

⇒ 薄膜とデバイスの特性に強く影響



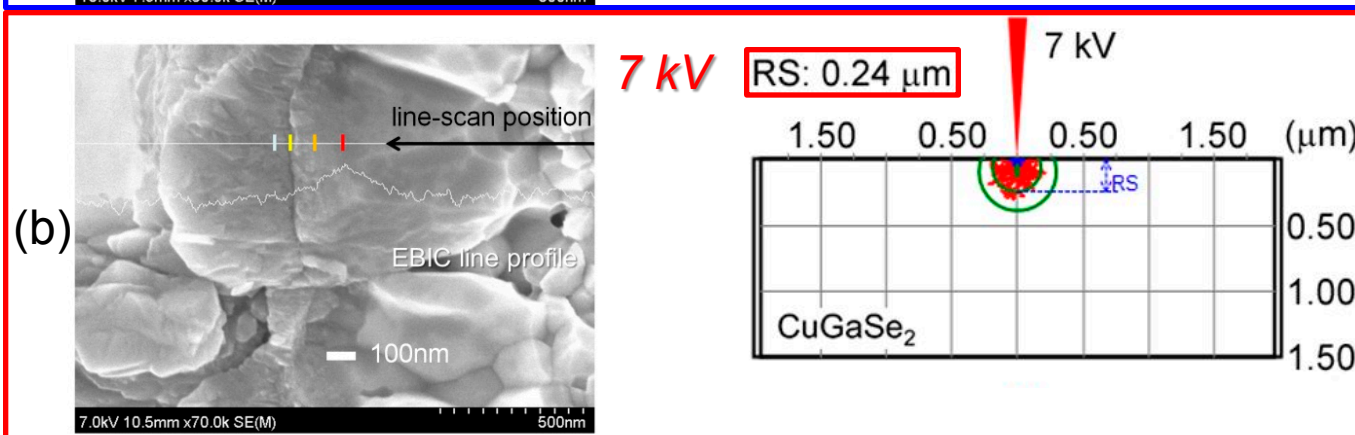
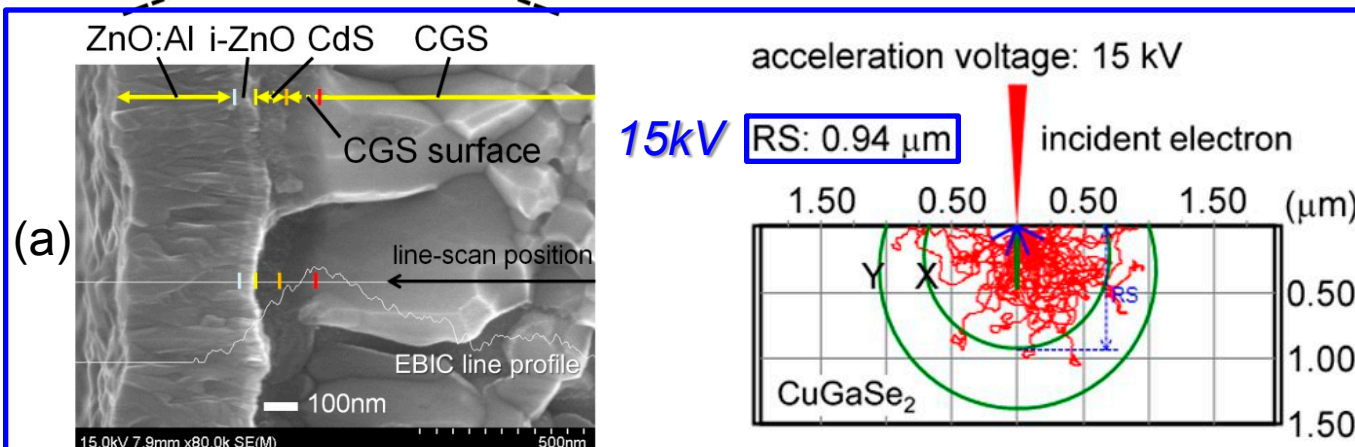
S. Ishizuka, et al., *Appl. Phys. Lett.* **103**, 143902 (2013).

EBIC line-scan profiles^[1]



- [1] S. Ishizuka, et al., *Appl. Phys. Lett.* **104**, 031606 (2014).
- [2] S. Ishizuka, et al., *Prog. Photovolt.* DOI: 10.1002/pip.2464.

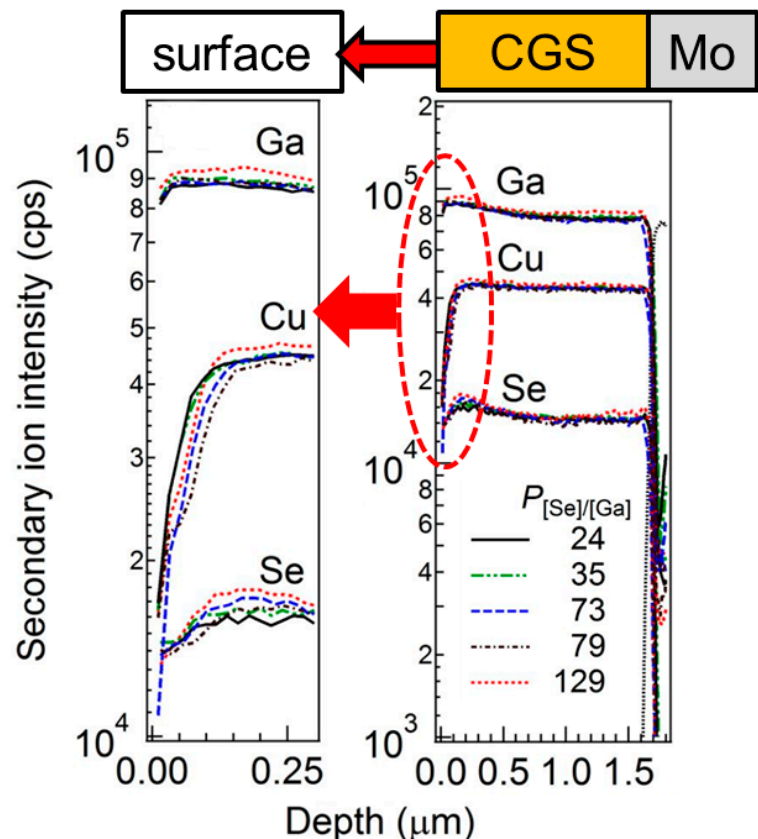
Monte Carlo simulation results for incident electrons in CGS^[2]



RS: effective depth
 X: effective diffusion region
 Y: maximum diffusion region

CuGaSe₂薄膜表面

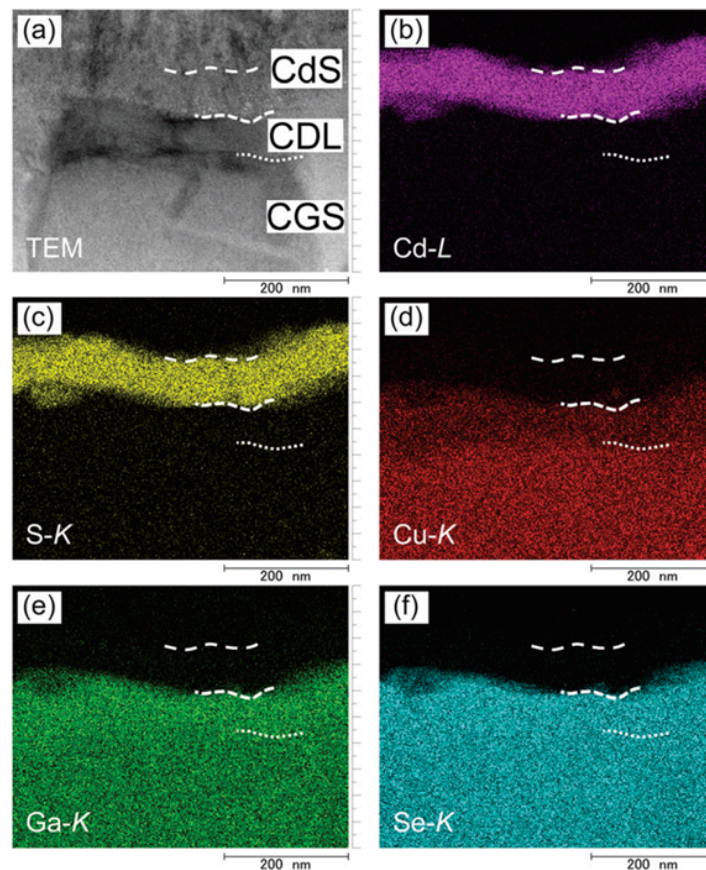
SIMS



S. Ishizuka, et al., *Prog. Photovolt.*

DOI: 10.1002/pip.2464.

TEM-EDX

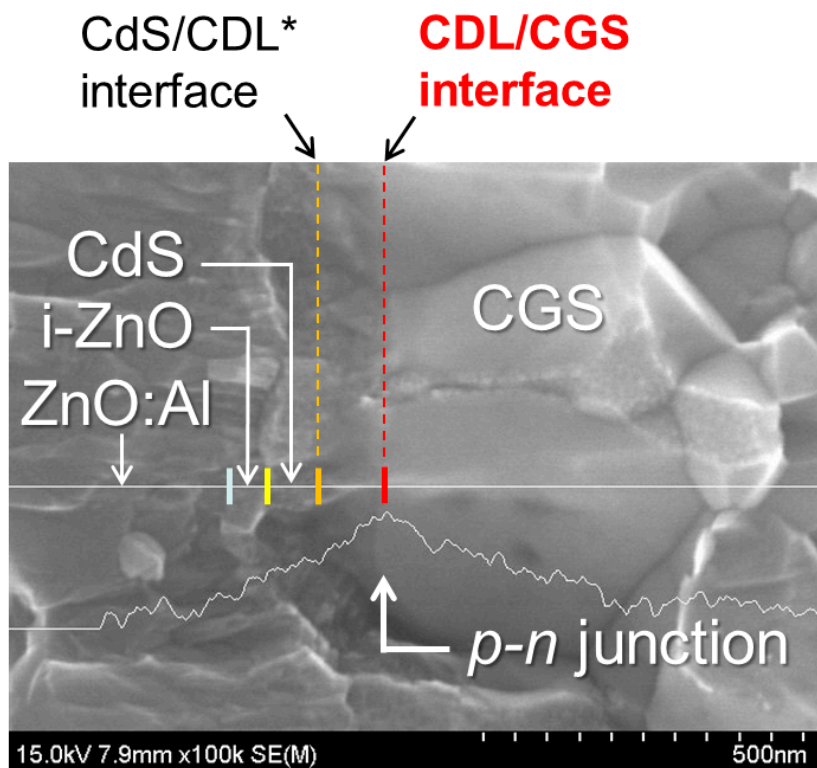


S. Ishizuka, et al., *Appl. Phys. Lett.* **104**, 031606 (2014).

表面に銅欠乏層 (Cu-deficient layer: CDL) が存在

CuGaSe₂太陽電池のp-n接合

This study



*CDL: Cu-deficient layer

CuInSe₂と異なり、CuGaSe₂のn型化は困難^[1,2]

- [1] Y.-J. Zhao, et al., *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5860 (2004).
- [2] M. Rusu, et al., *SOLMAT* **95**, 1555 (2011).



Cu欠乏層がn型層の役割

CDL中のアルカリ金属の影響 ⇒ 新たな研究課題

まとめ

三元CuGaSe₂太陽電池の高効率化

- CuGaSe₂太陽電池で高V_{oc}(>0.9V) & 高FF(>0.7)を両立
- 変換効率約11%を達成(CuGaSe₂太陽電池の**最高効率**)
- Cu欠乏異相層がn型層として働いていることを確認
- ワイドギャップCIGS太陽電池の高効率化にも期待

謝辞

本研究の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の支援を得て実施された。