

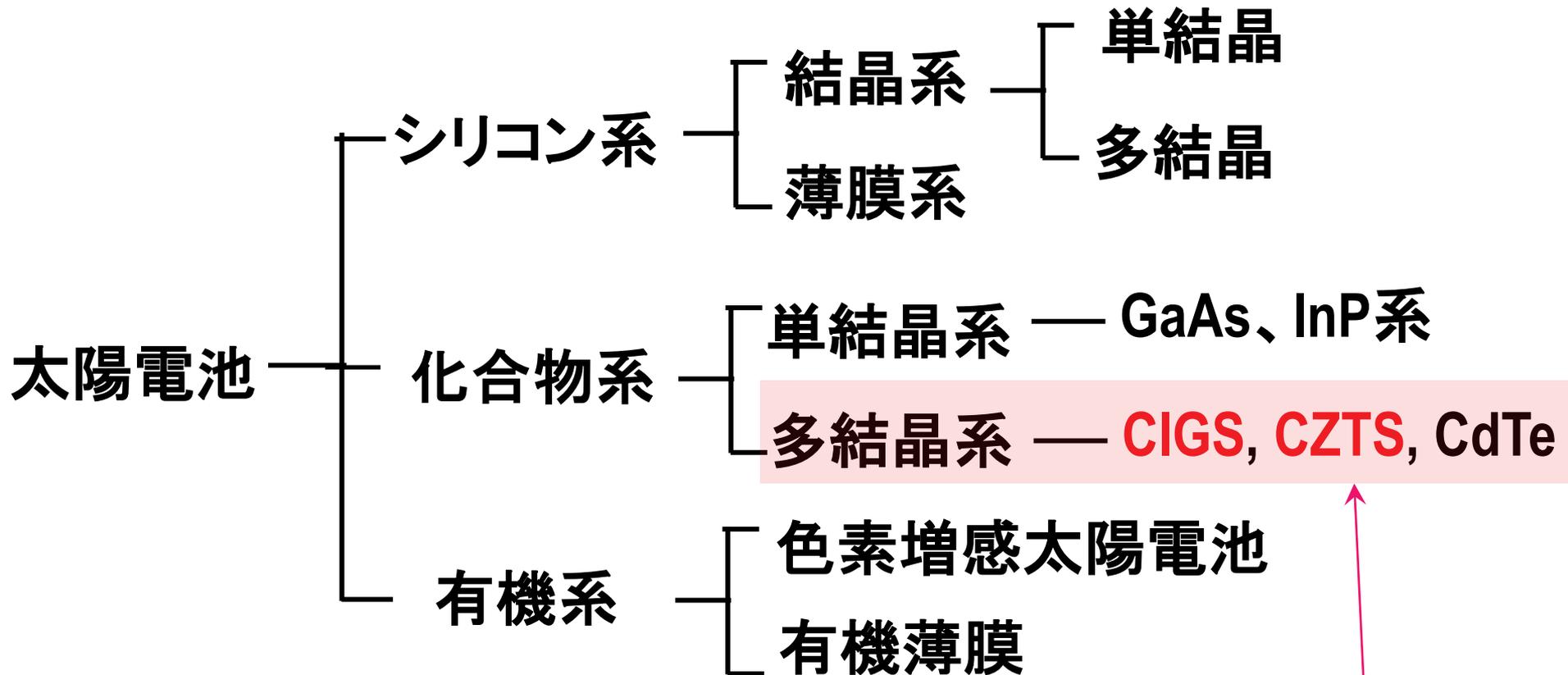
CIGS太陽電池の研究開発

太陽光発電研究センター

化合物薄膜チーム

柴田 肇

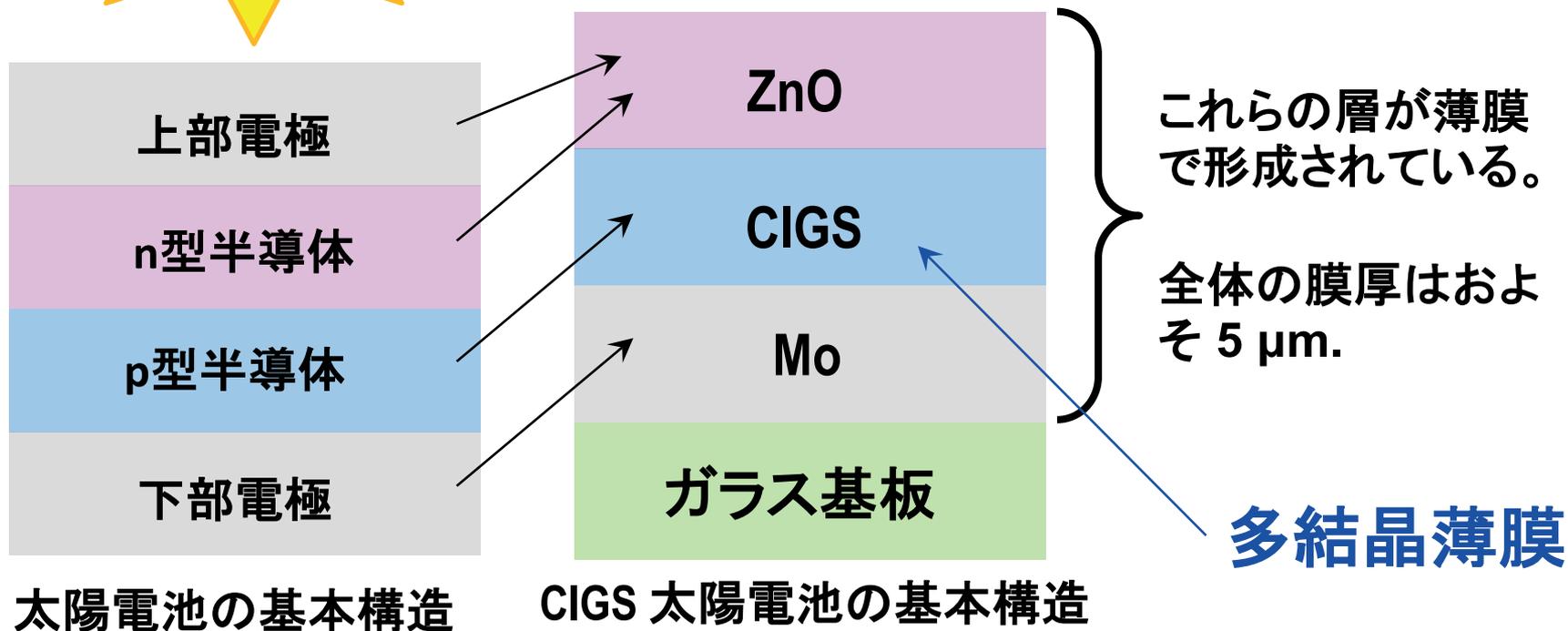
太陽電池の分類



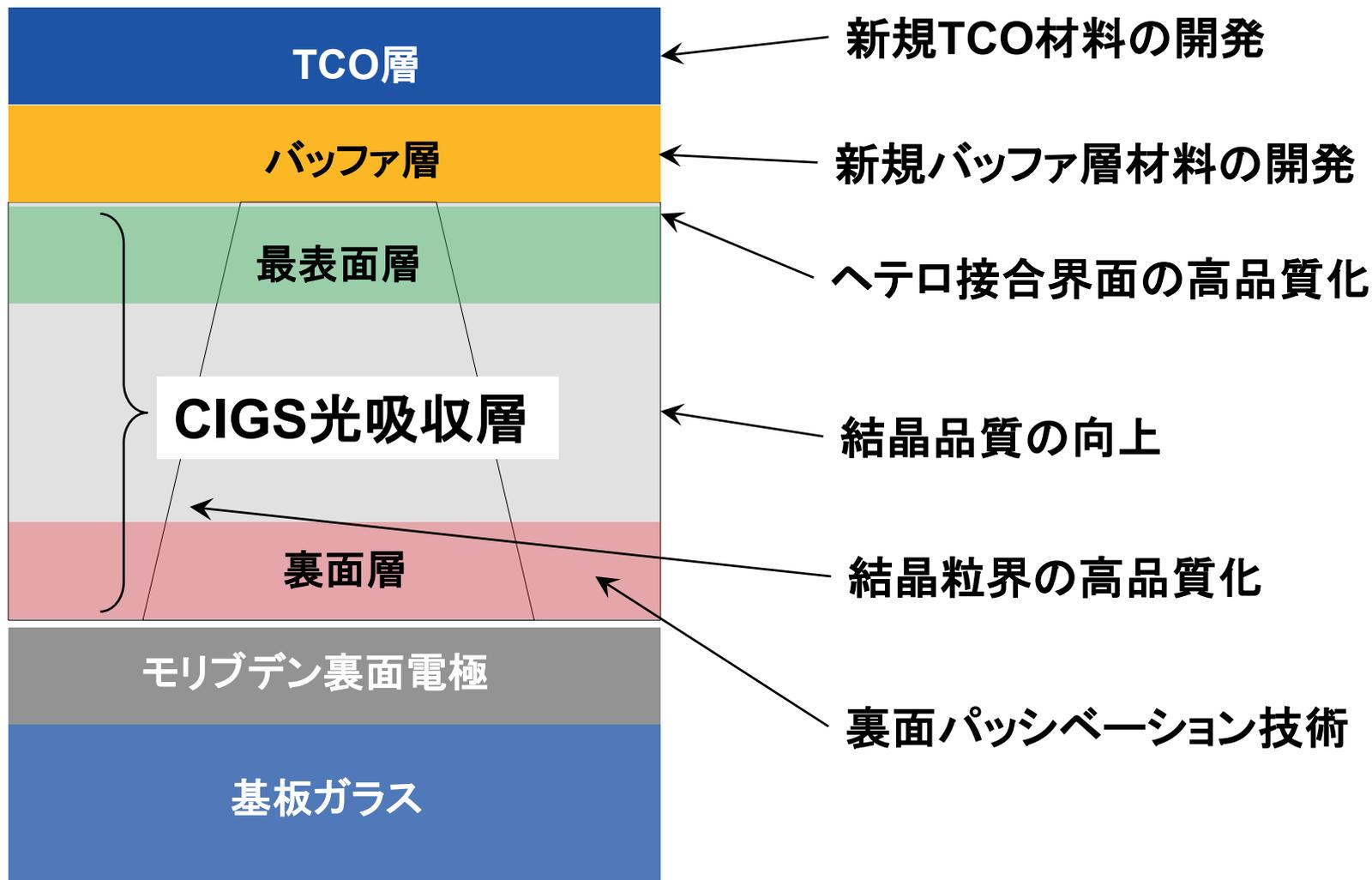
化合物薄膜太陽電池

CIGS太陽電池とは何か？

ガラス基板の上に、CIGS薄膜を蒸着して作る太陽電池

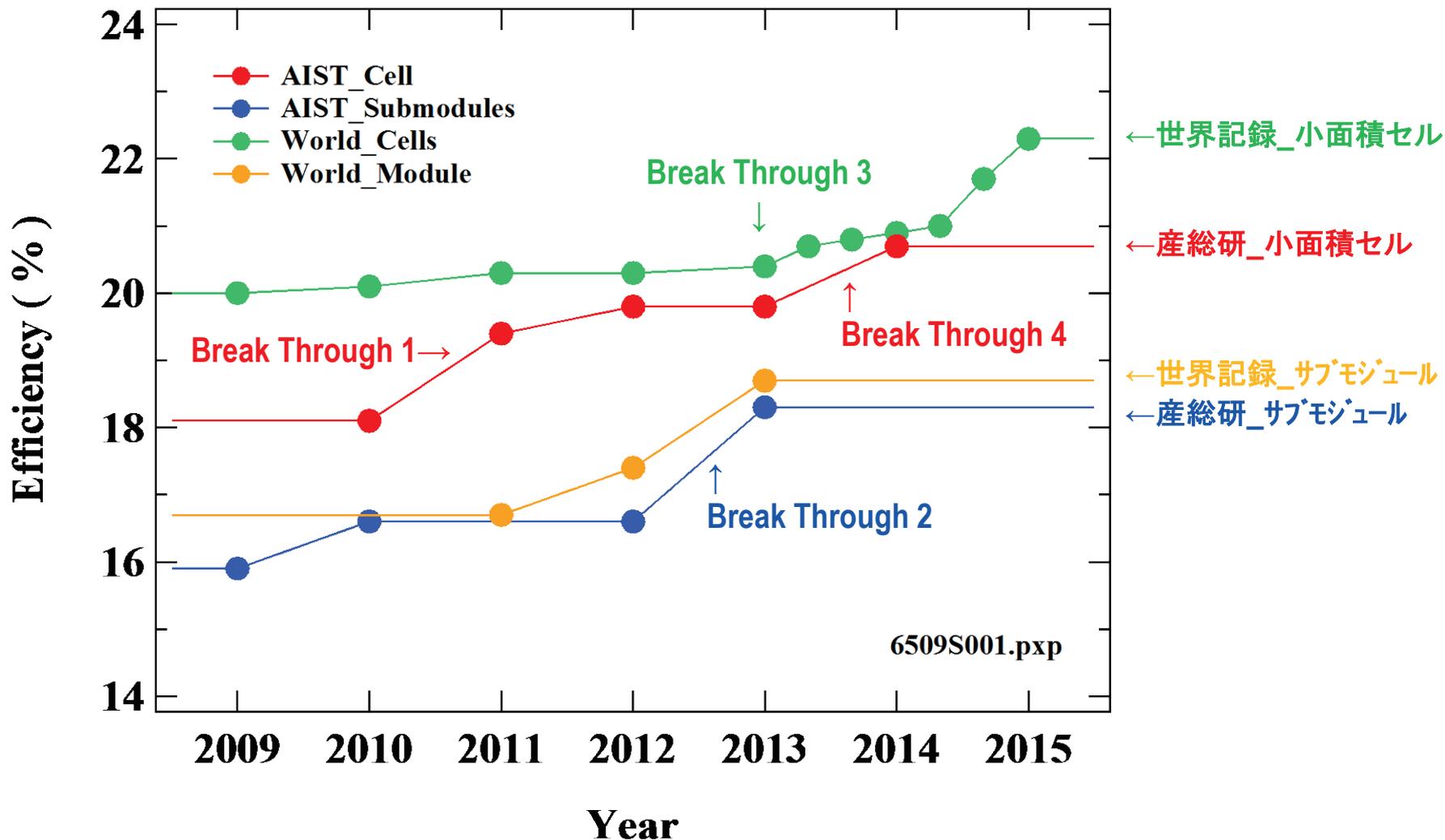


CIGS / CZTS太陽電池の研究課題



CIGS太陽電池の最高効率の年次推移

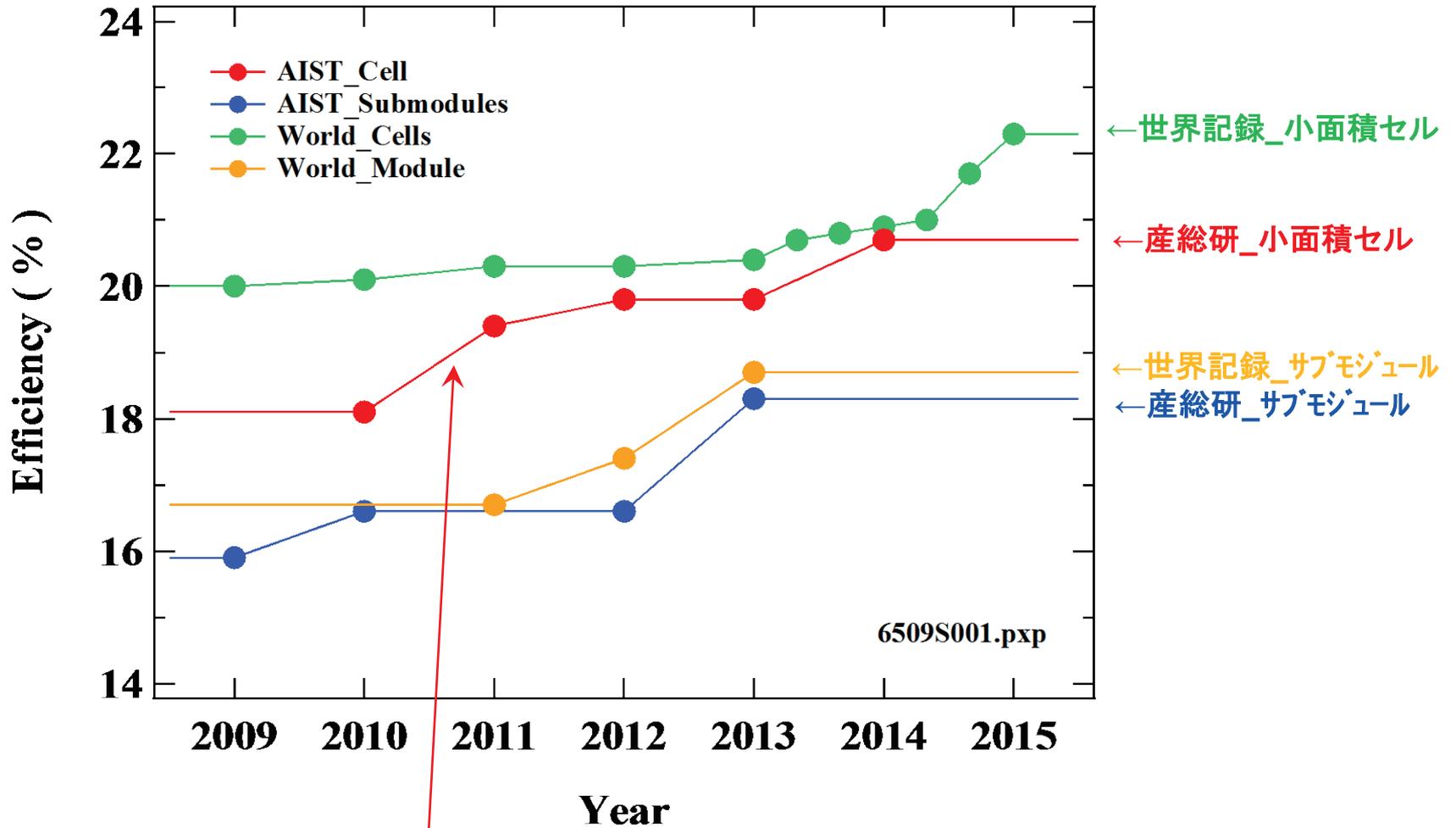
—産総研の最高効率と世界最高効率の比較—



Break Through 1 – 4 の内容

Break Through	1	2	3	4
西暦年	2011	2013	2013	2014
研究所	産総研	産総研	EMPA	産総研
デバイスの種類	小面積セル	サブモジュール	小面積セル	小面積セル
変換効率 (%)	19.4	18.3	20.4	20.7
技術	$P_{[Se]/[In + Ga]}$	複数	KF-PDT	同左

Break Through 1



小面積セルで $\eta = 19.4\%$ を達成(2011年)

そもそもの発端

—ボイドの多いCIGS薄膜の表面に対するバッファー層の被覆—



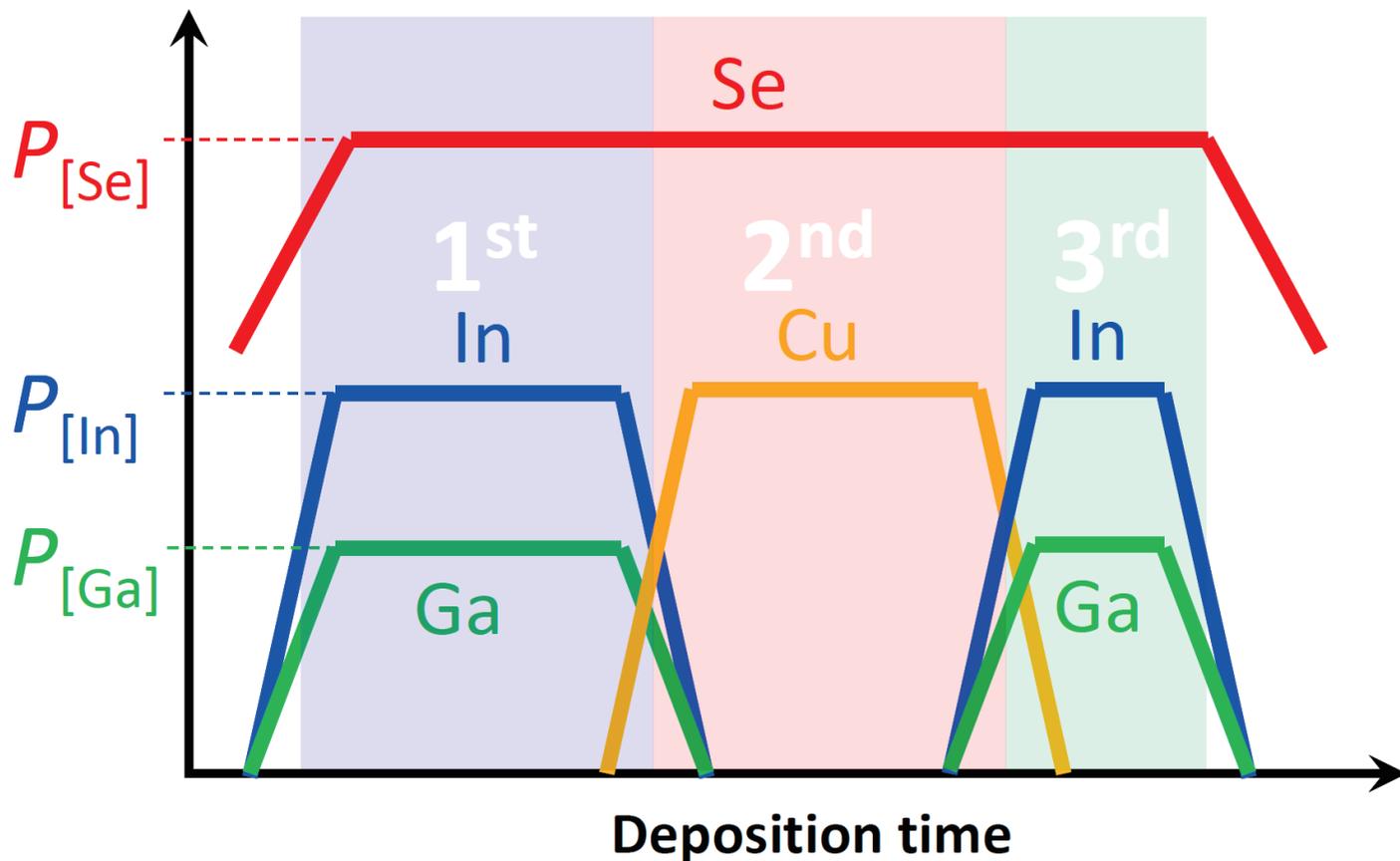
CBD-CdSバッファー層



スパッタ法によるバッファー層

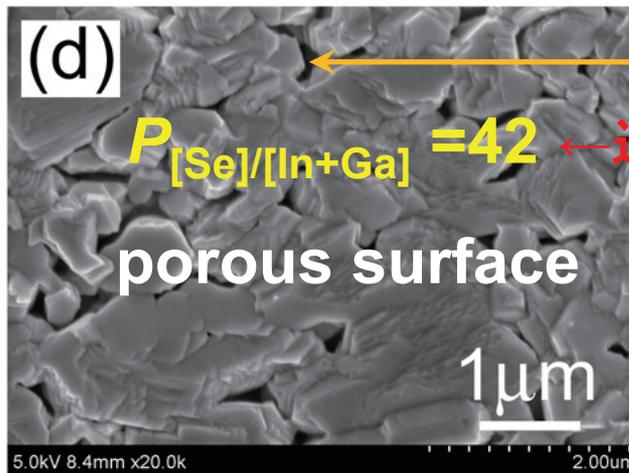
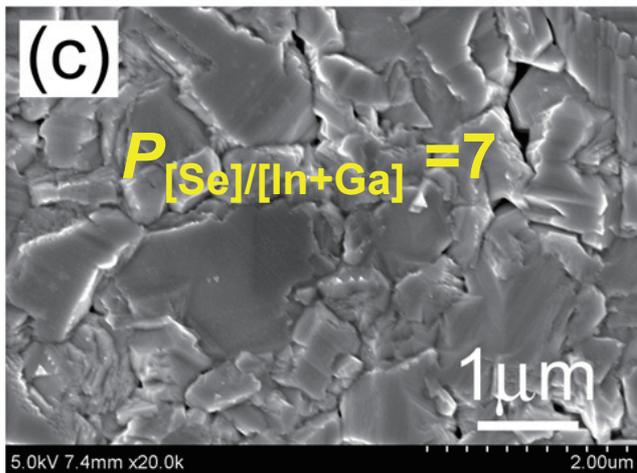
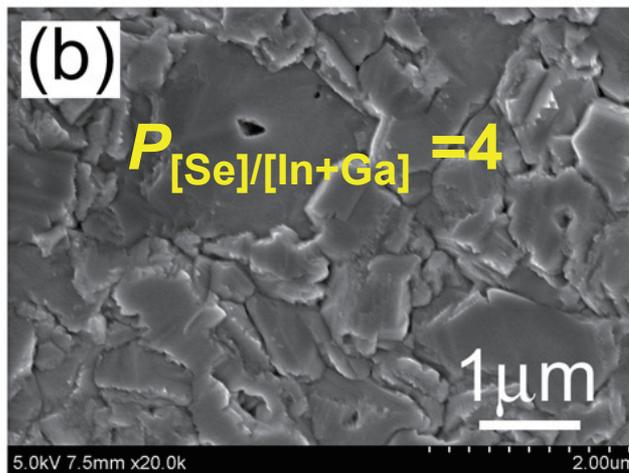
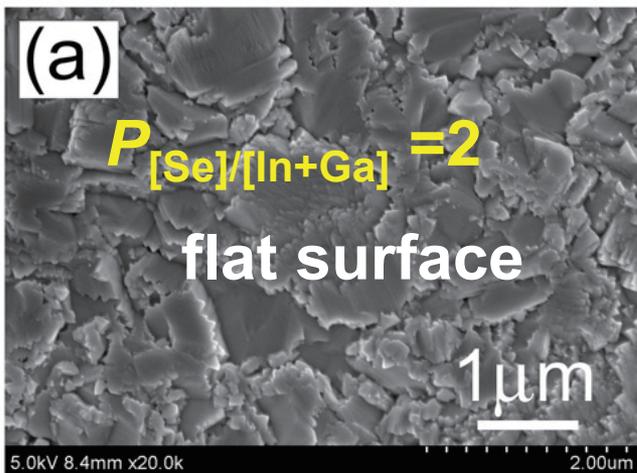


三段階法によるCIGS成膜手順



蒸気圧比; $P_{[Se]/[In+Ga]} = P_{[Se]} / (P_{[In]} + P_{[Ga]}) = 42 \sim 2$ の間で変化させる

第3段階を終えた直後のCIGS薄膜表面状態

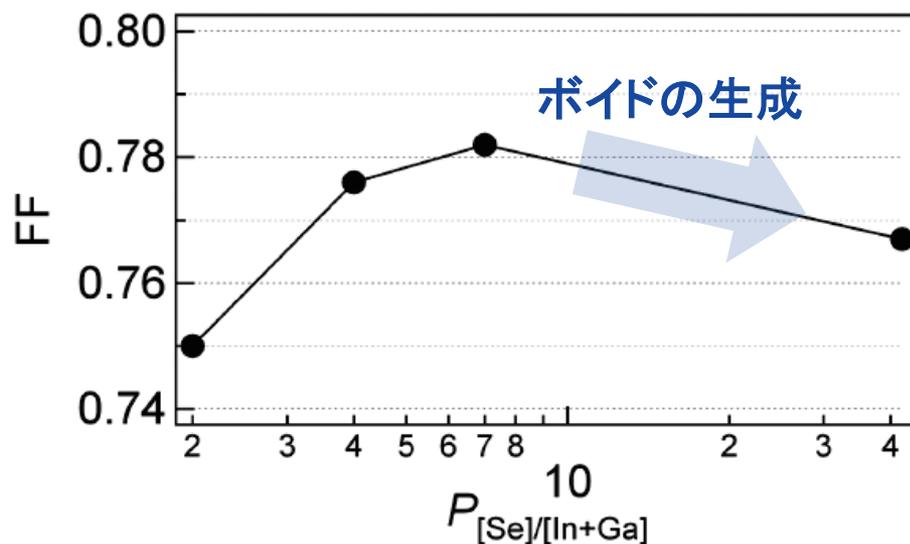
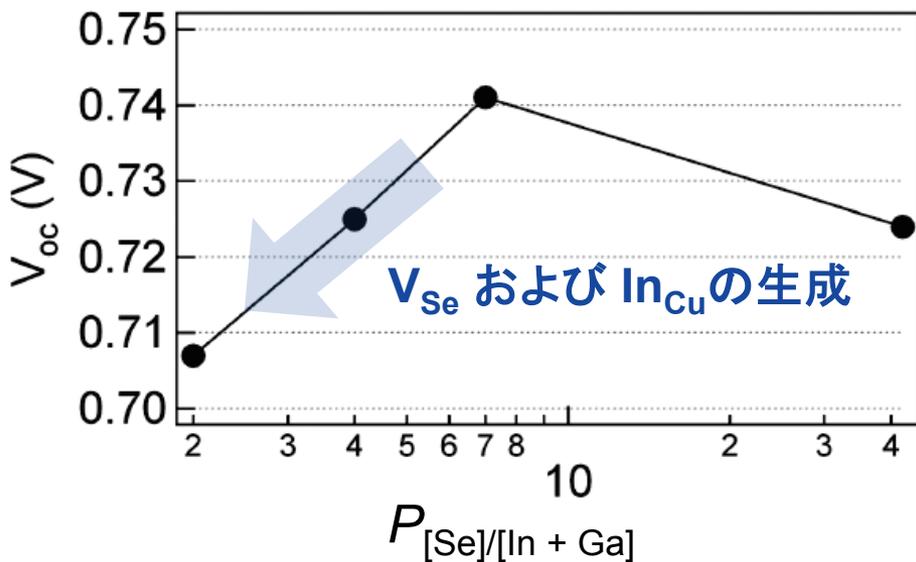
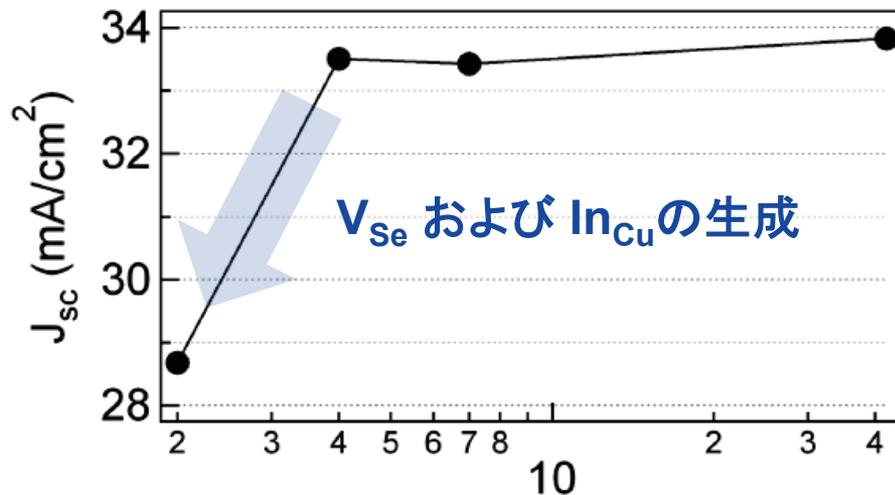
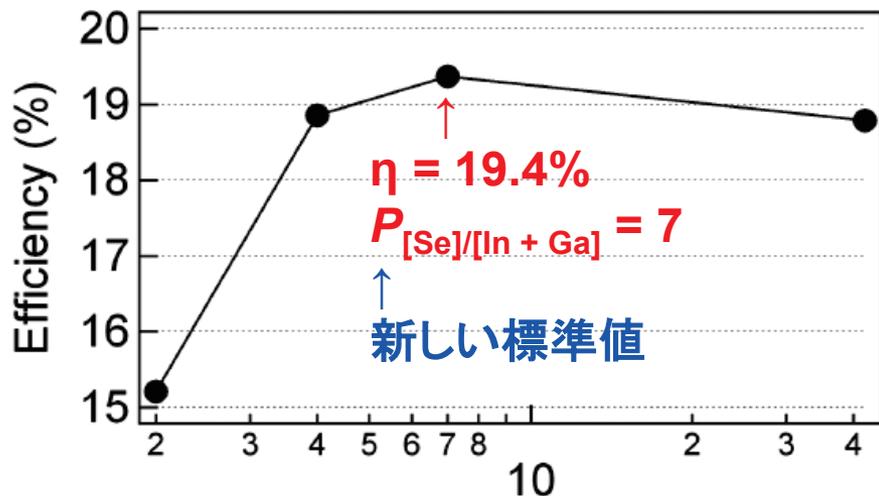


← ボイド

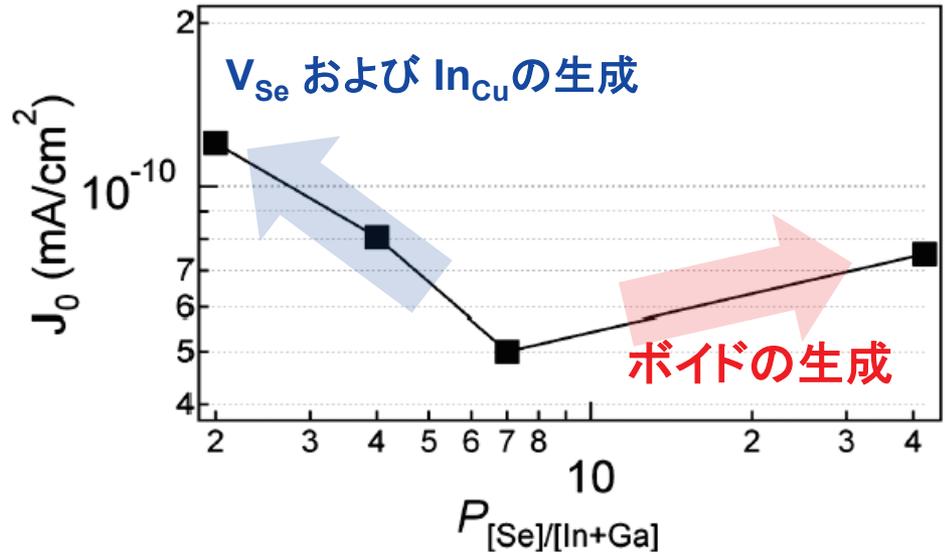
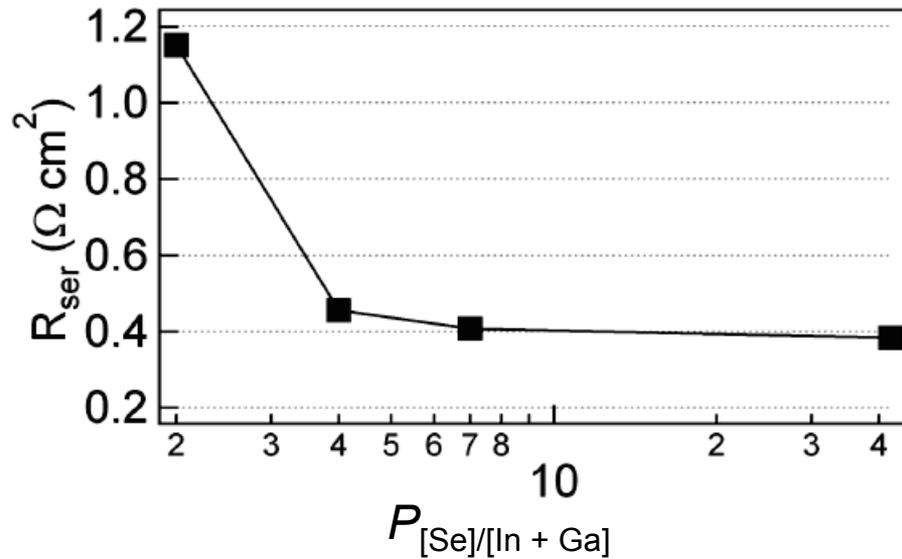
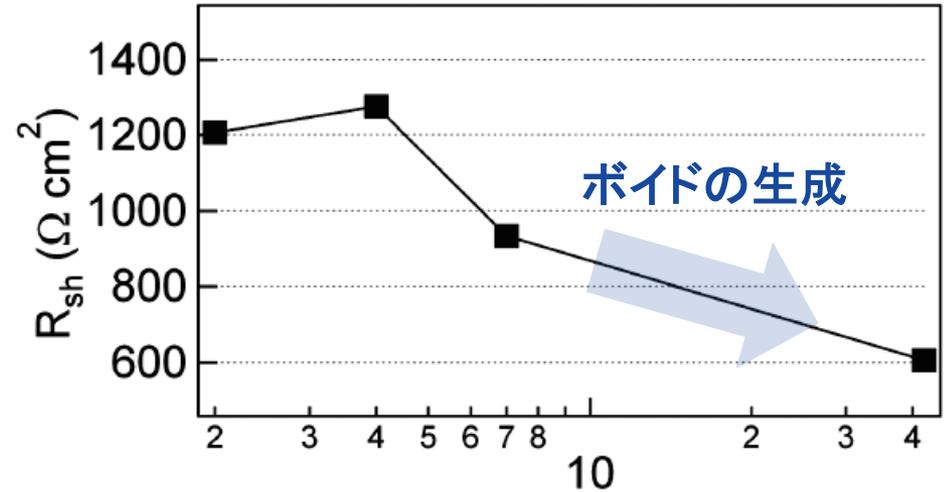
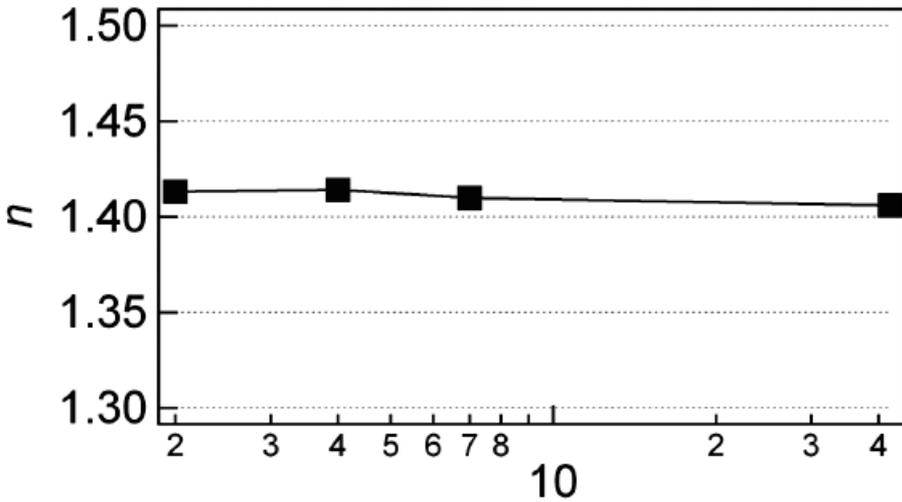
← 過去の標準値

蒸気圧比 $P_{[Se]/[In+Ga]}$ を減少させるとボイドが減少する

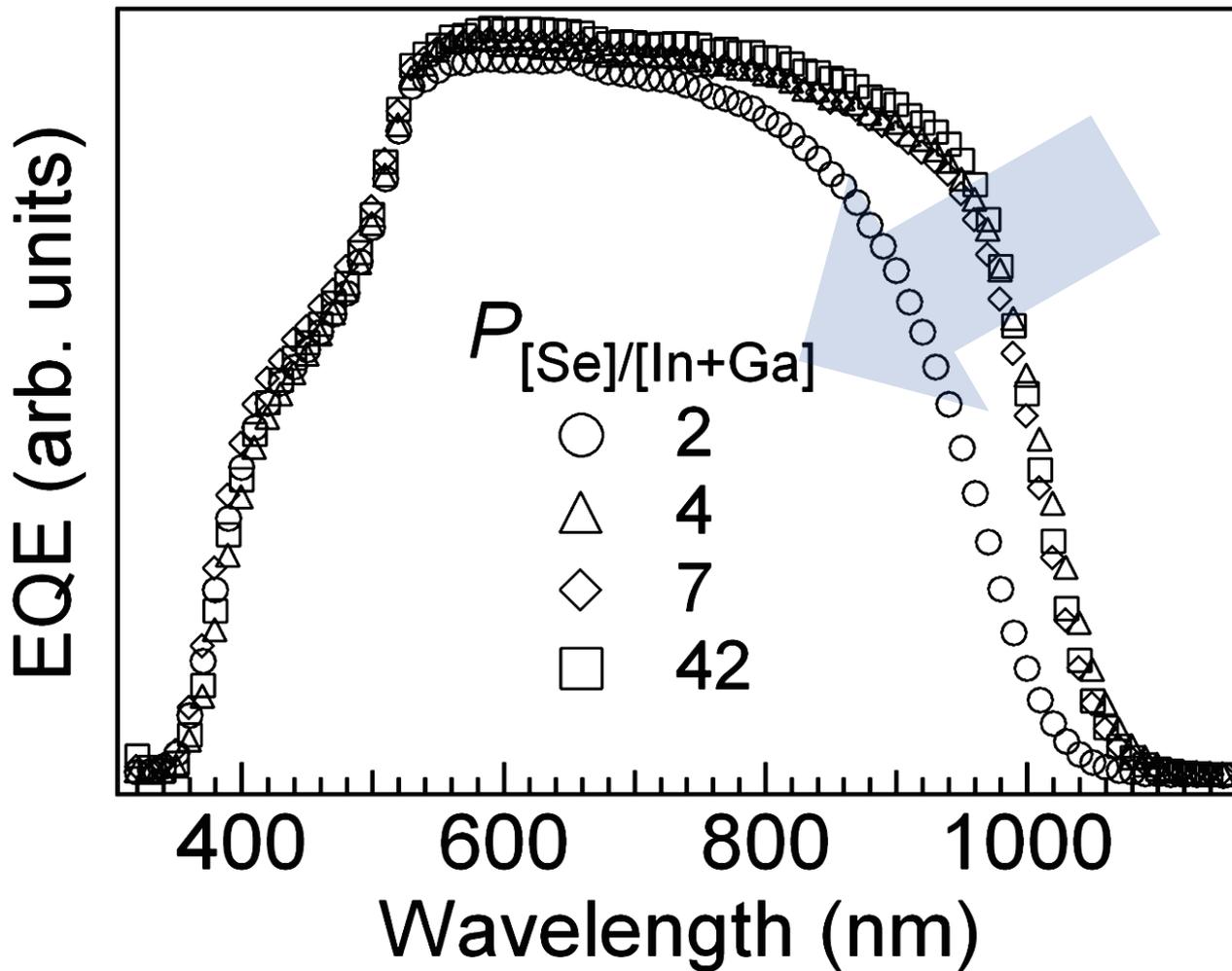
太陽電池パラメータの蒸気圧 $P_{[Se]/[In + Ga]}$ 依存性



デバイスパラメータの蒸気圧 $P_{[Se]/[In + Ga]}$ 依存性



EQEスペクトルの蒸気圧 $P_{[Se]/[In + Ga]}$ 依存性



V_{Se} および In_{Cu}
の生成



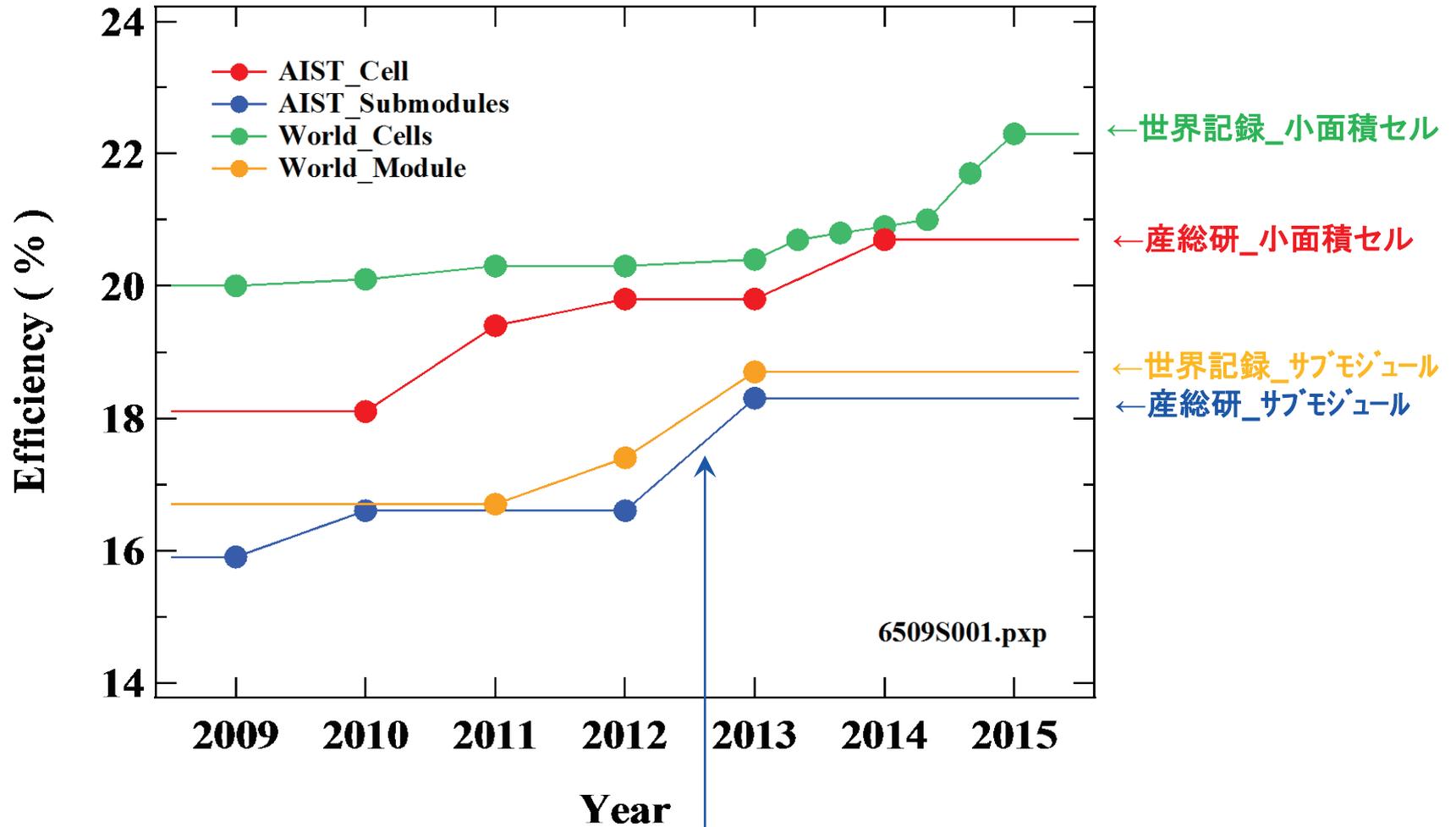
少数キャリア寿命の減少

Break Through 1のまとめ

- (1) 蒸気圧比 $P_{[Se]/[In + Ga]}$ には最適値がある。
- (2) $P_{[Se]/[In + Ga]}$ 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
- (3) $P_{[Se]/[In + Ga]}$ が過剰 \rightarrow ボイドの生成
- (4) 最適値は、 $P_{[Se]/[In + Ga]} = 7 - 10$
- (5) これらの結果は、CIGS/CdSヘテロ接合界面の品質の重要性を示唆している。

Ishizuka *et al.*, Prog. Photovolt: Res. Appl. 21, 544 (2013)

Break Through 2

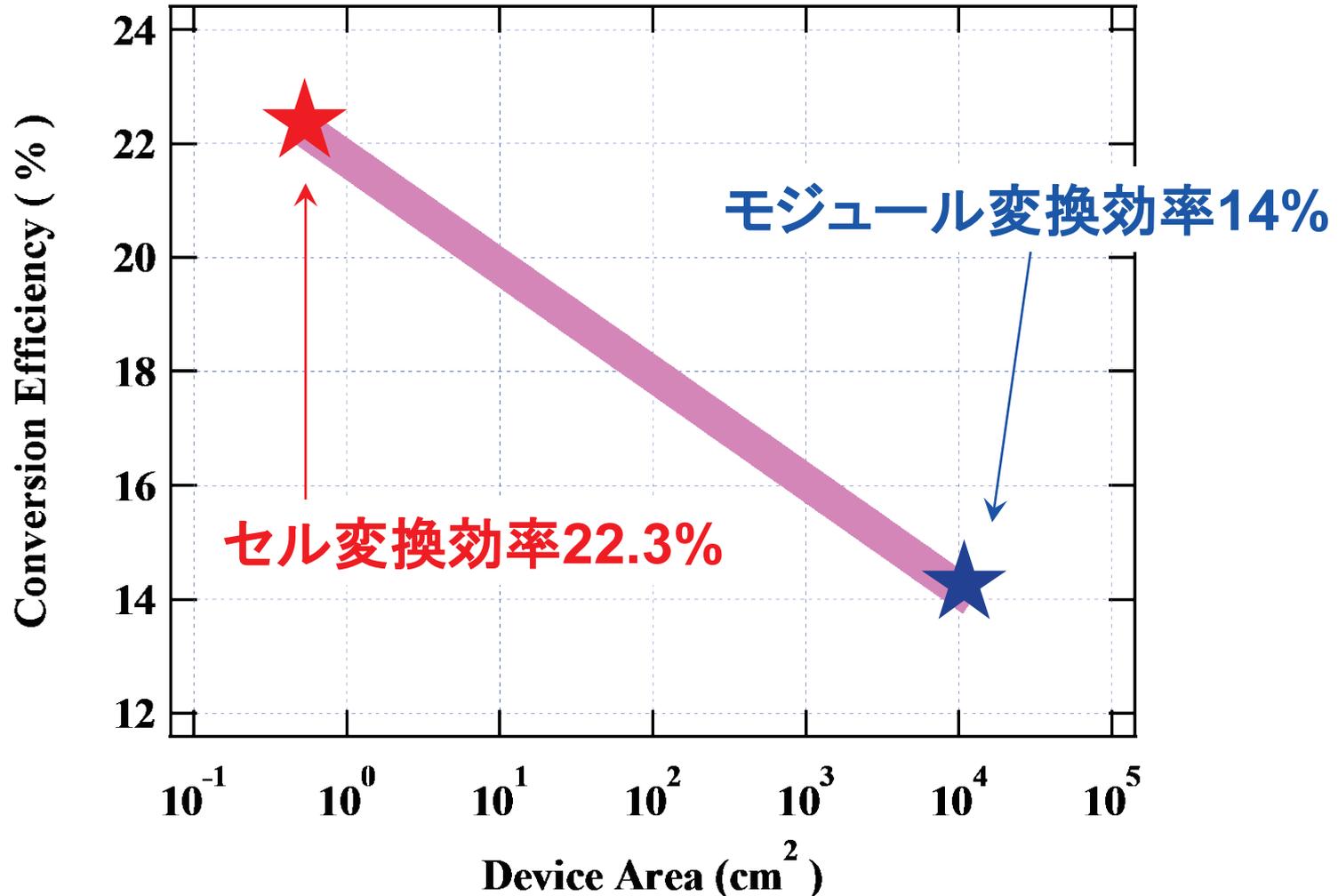


サブモジュールで $\eta = 18.3\%$ を達成(2013年)

研究の動機

- 1) CIGS太陽電池は**モジュールと小面積セルの性能の間に大きなギャップ**がある(次頁図)。← 深刻な問題点
- 2) 例として、**サブモジュール**(10 cm x 10 cm)と**小面積セル**(0.5 cm x 1.0 cm)の変換効率の間には、**2%程度**の差異がある。
例：**16%**(サブモジュール) < **18%**(小面積セル)
- 3) その理由を解明し、**効率の差異を縮小する技術**を開発する必要がある。
- 4) そのために、サブモジュール(2 cm x 2 cm)と小面積セル(0.5 cm x 1.0 cm)を**同一バッチのCIGS薄膜**で作製し、両者の特性を比較・検討する。

CIGS太陽電池のデバイス面積と変換効率の関係



モジュールと小面積セルの性能の間に大きなギャップがある ← 深刻な問題点

サブモジュール(2 cm x 2 cm)のデバイス特性

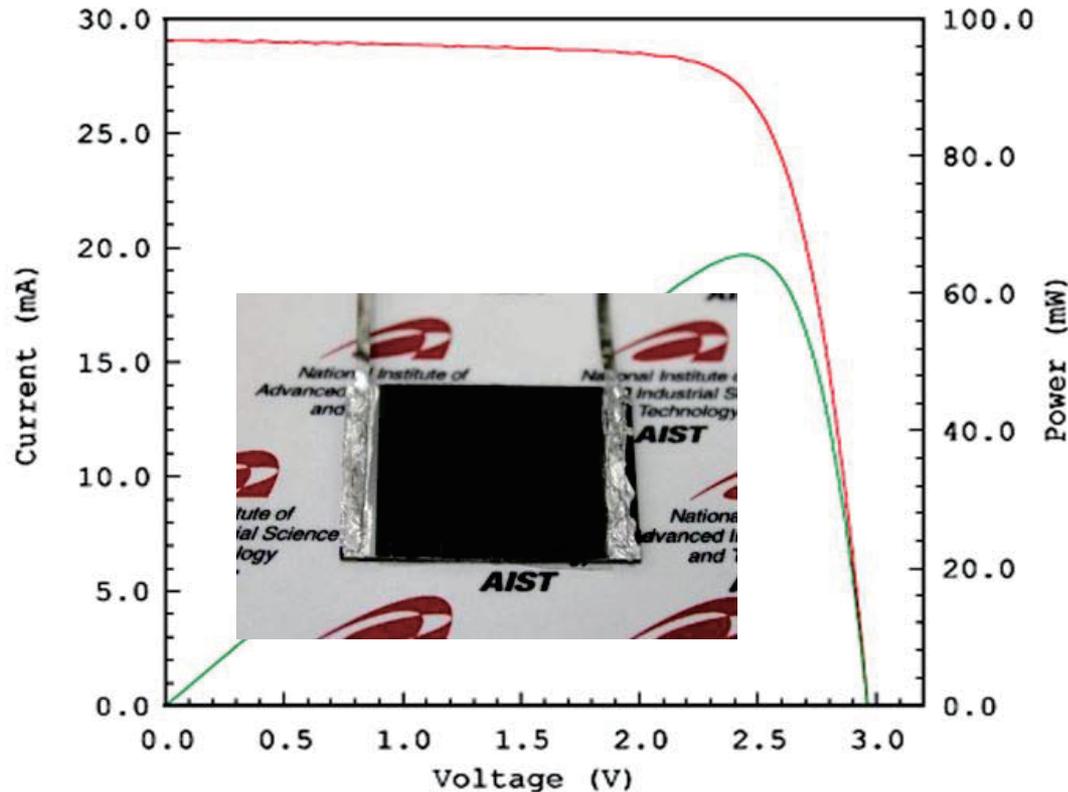
=====
 I-V CURVE
 IEC60904-3Ed.2 3.576 cm²(designated area)WXS-220S-20
 =====

Date : 05 Jun 2013

Data No :
 SQ2711-2-01

Sample No :
 SQ2711-2

Repeat Times : 1



Isc	29.05	mA
Voc	2.963	V
Pmax	65.6	mW
I _{pmax}	26.97	mA
V _{pmax}	2.433	V
F.F.	76.2	%
Eff (da)	18.34	%
DTemp.	25.0	°C
MTemp.	24.9	°C
DIrr.	100.0	mW/cm ²
MIrr.	100.0	mW/cm ²

Ref. Device No
 93307

Cal. Val. of Ref.
 126.05 [mA at 100mW/cm²]

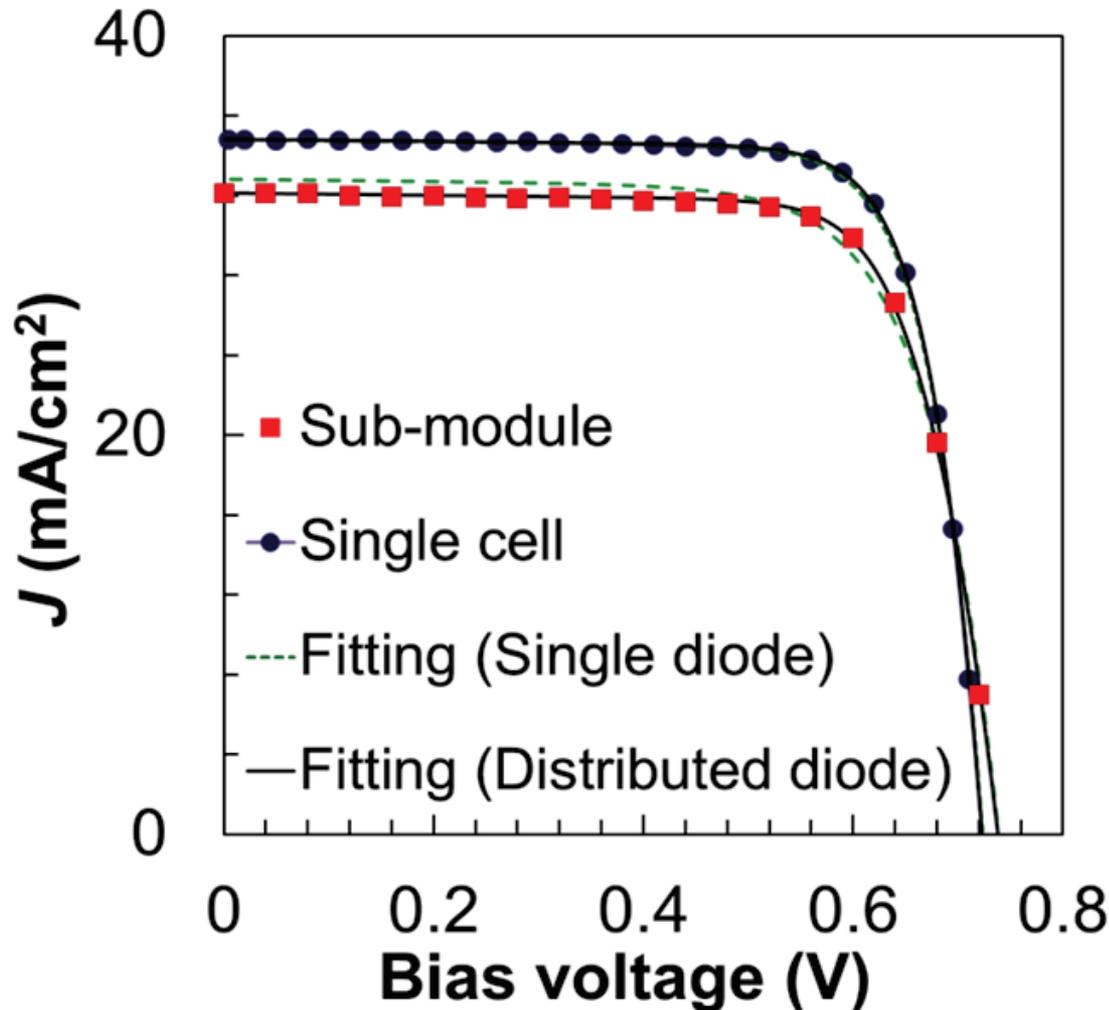
Scan Mode

Isc to Voc

達成時点では、**世界最高効率(18.3%)**のサブモジュールを作成できた



サブモジュールと小面積セルのJ-V特性の比較



(1) J_{sc}
 サブモジュール < セル
 $\Delta J_{sc}/J_{sc} = -6.6\%$

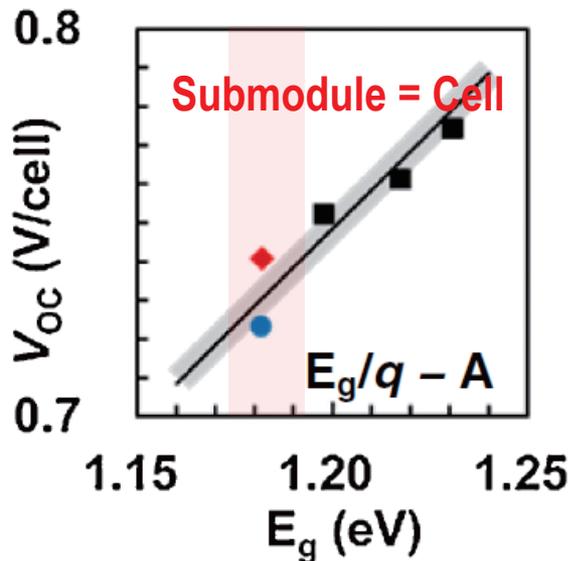
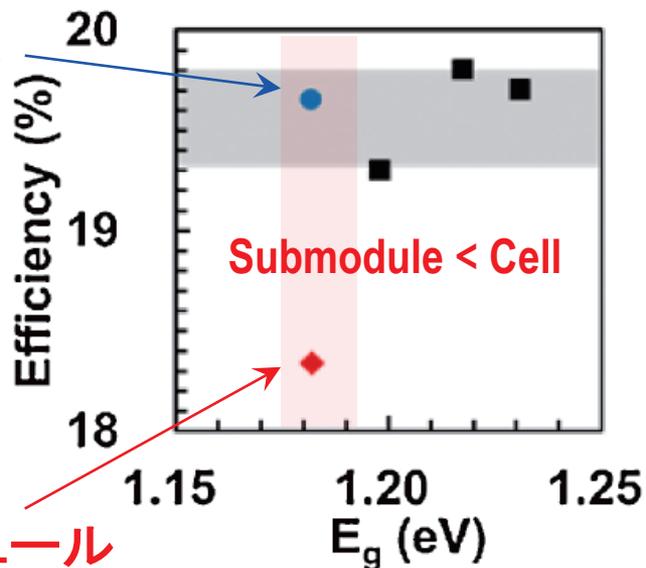
(2) V_{oc}
 サブモジュール = セル

(3) FF
 サブモジュール < セル

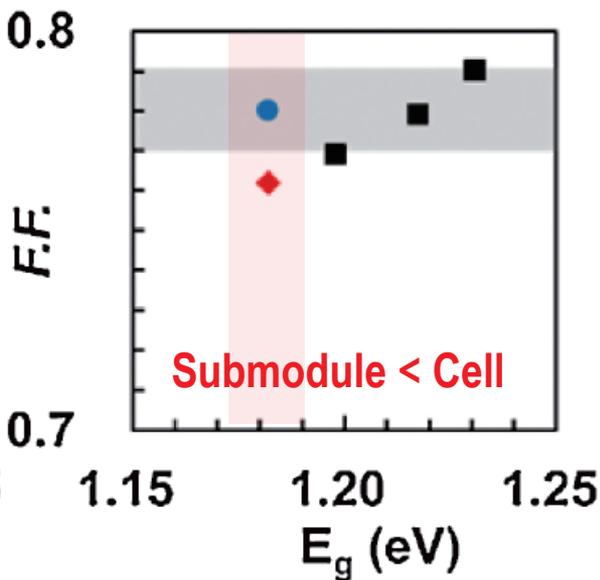
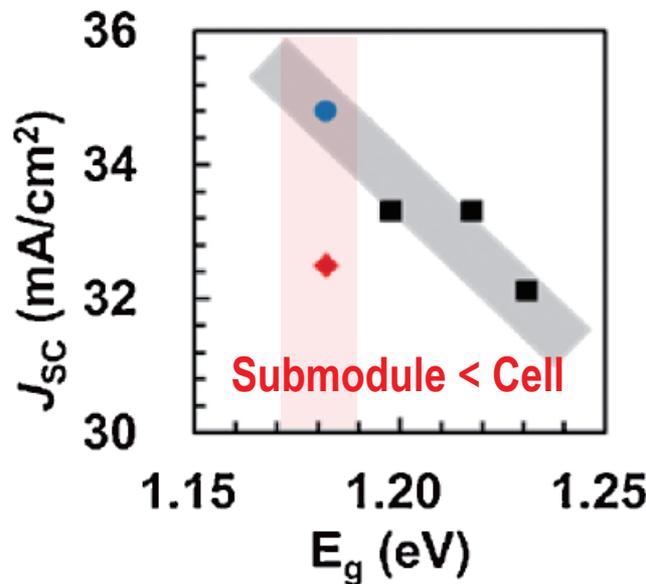
(4) Efficiency
 サブモジュール < セル
 $\Delta \eta = -1.4\%$

サブモジュールと小面積セルのデバイス特性の比較

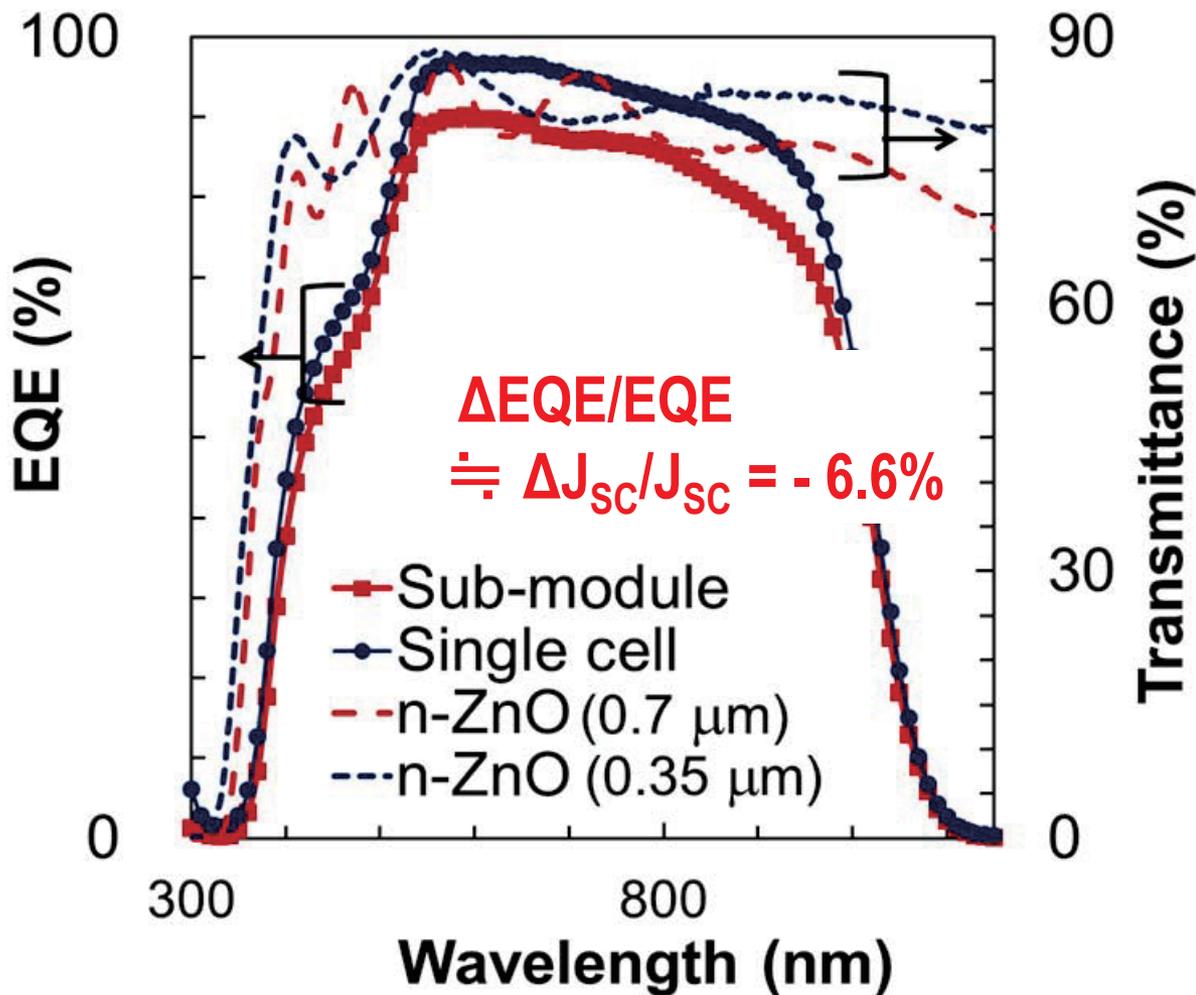
小面積セル



サブモジュール

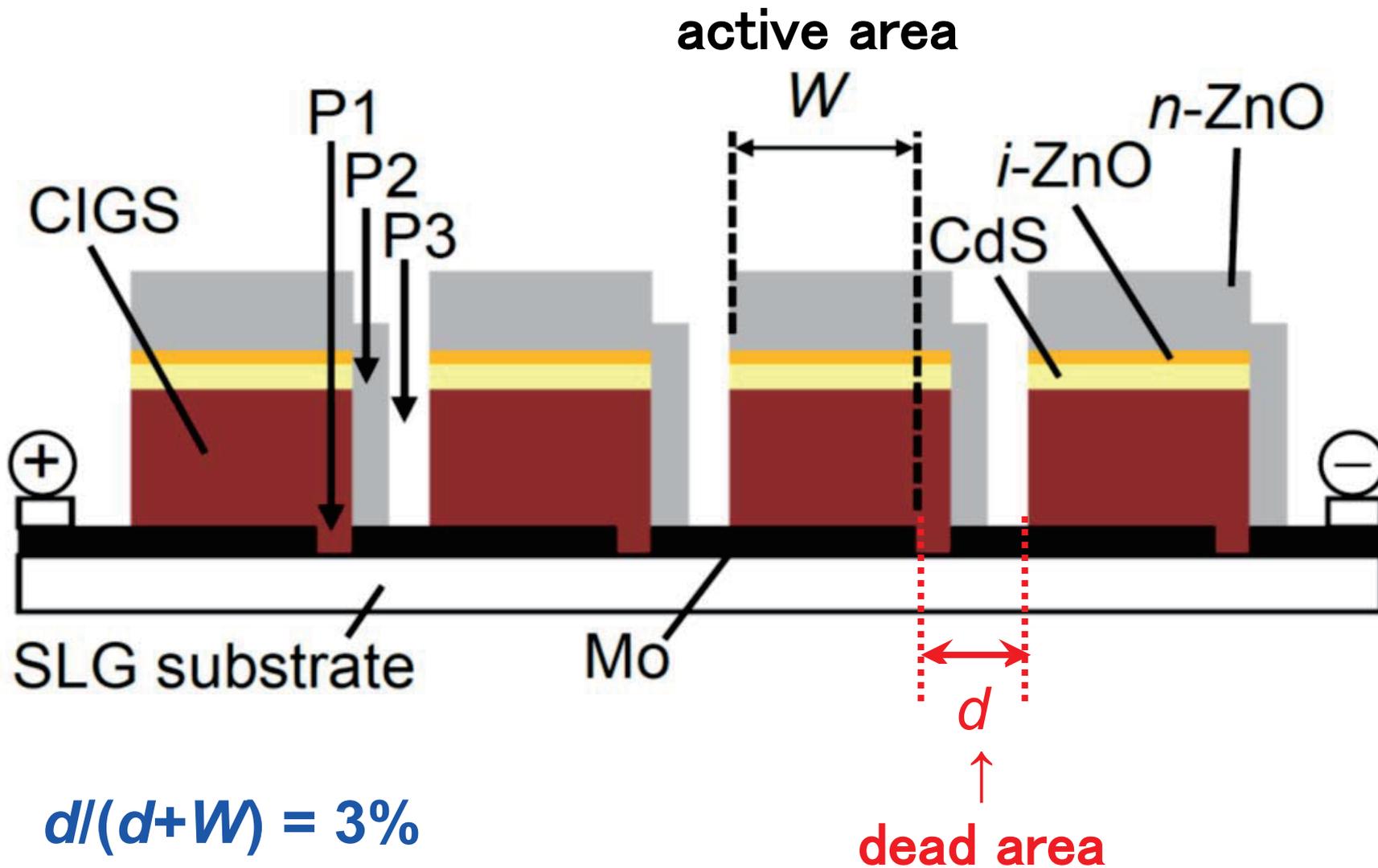


サブモジュールと小面積セルのEQEスペクトルの比較

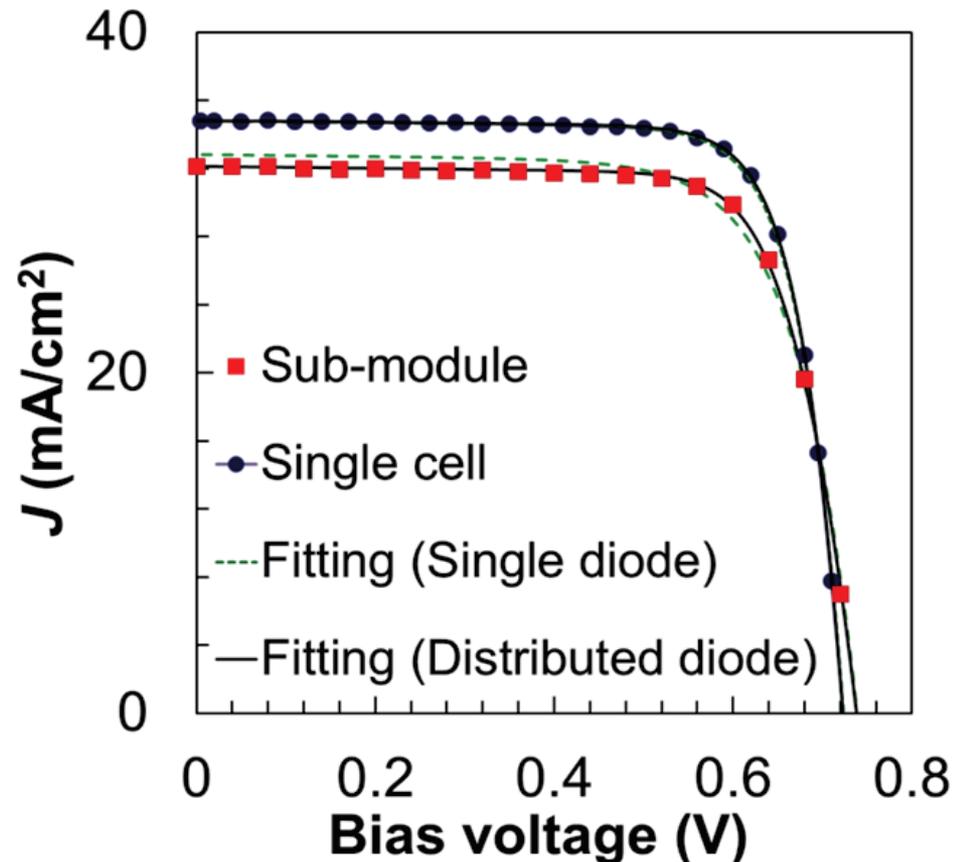


$\Delta T/T = -3.3\%$; ΔT の起源はZnO:Alによる光吸収である

集積型デバイス構造のactive areaとdead area

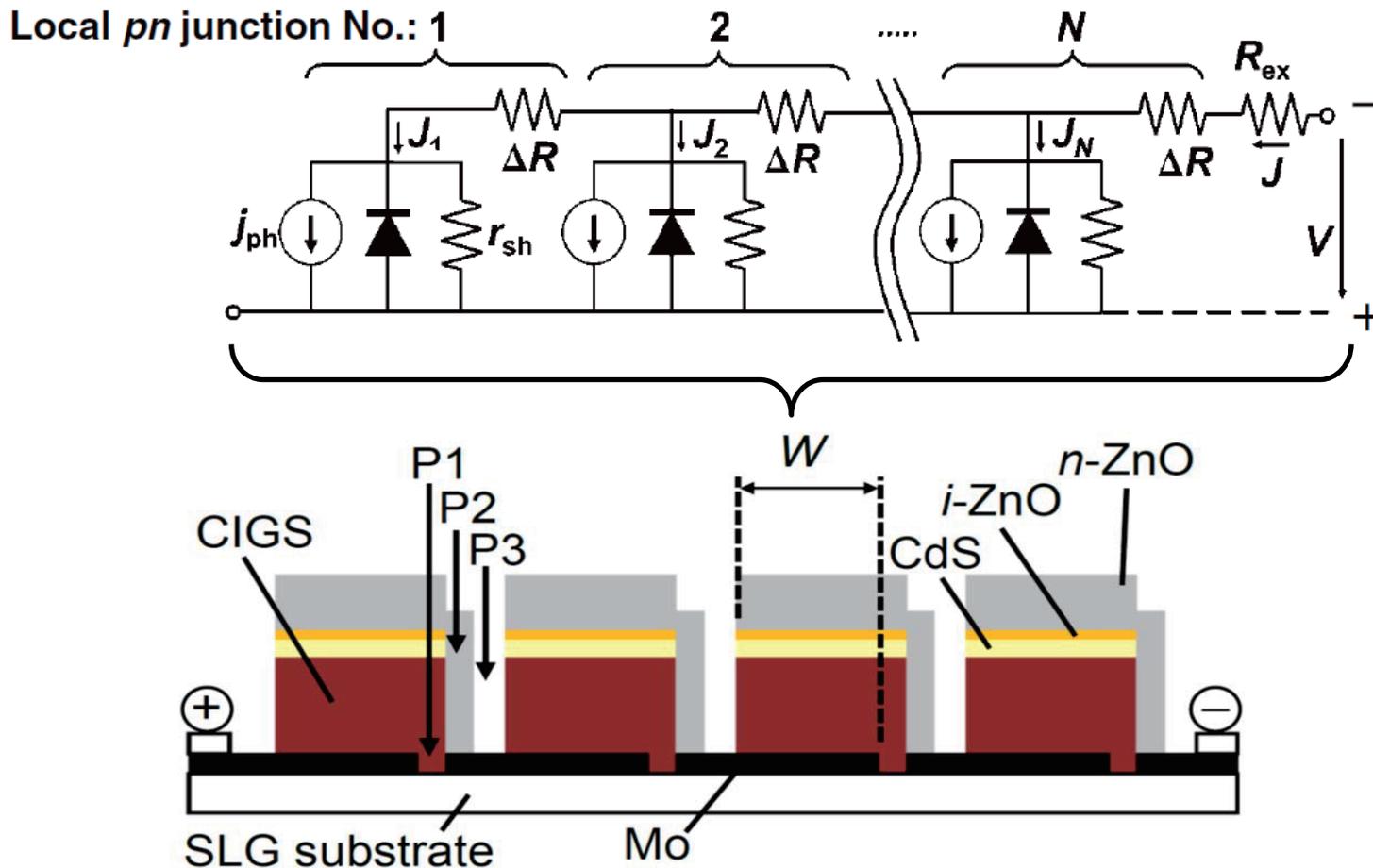


サブモジュールと小面積セルのJ-V特性の比較



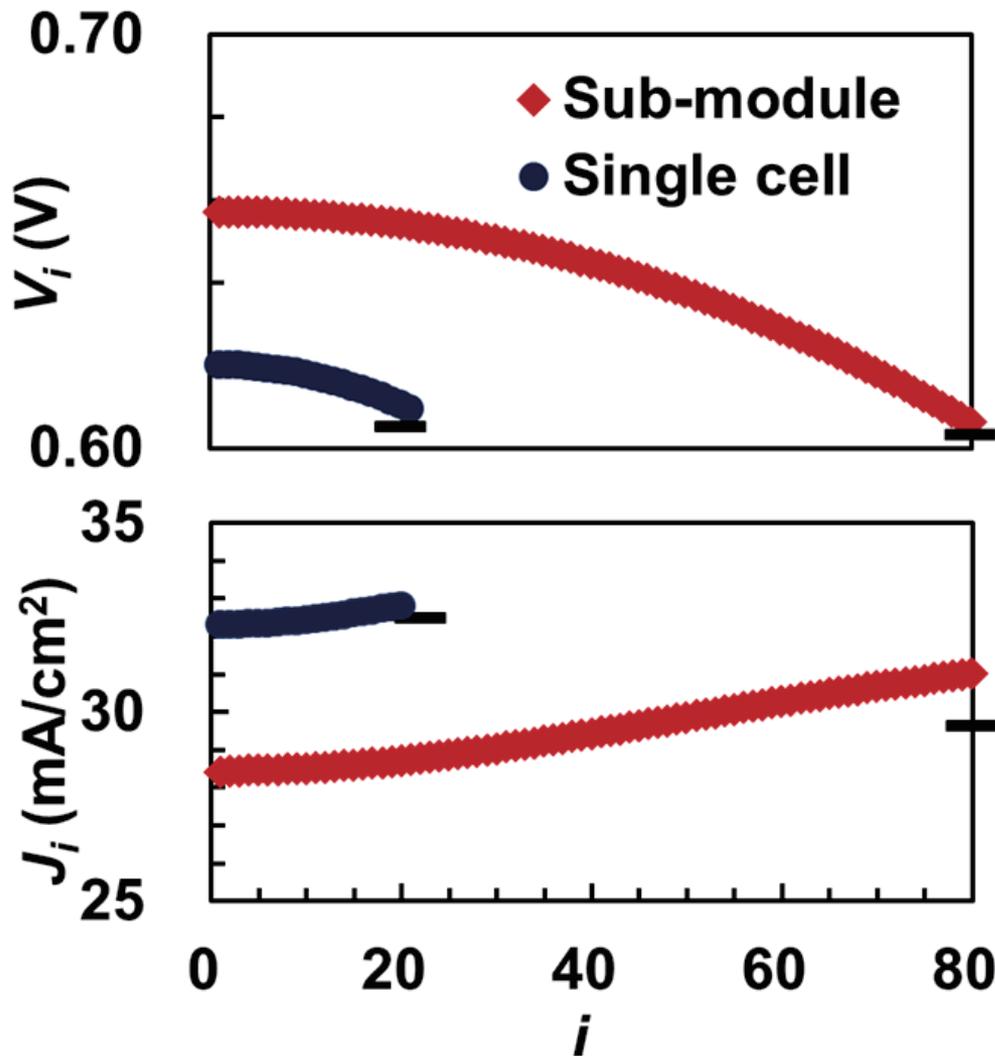
- (1) $\Delta J_{sc}/J_{sc} = -6.6\%$ は $\Delta T/T = 3.3\%$ および **dead area = 3%** によって理解できる。
- (2) サブモジュールのJ-V特性を単一ダイオードモデルで再現することは不可能。
 →FFの低下を単一ダイオードモデルで説明することは不可能

サブモジュールのFFの低下を説明する分布ダイオード・モデル



1個のpn接合を、 N 個の微小なpn接合の並列接続に分割する ($N = 80$)

分布ダイオード・モデルによる解析の結果



V_i :
i-番目の微小なpn接合の両端に発生する順方向電圧。
*i*の値が減少するに従って増大する。

J_i :
i-番目の微小なpn接合が発生する最終的な光電流。
*i*の値が減少するに従って減少する。

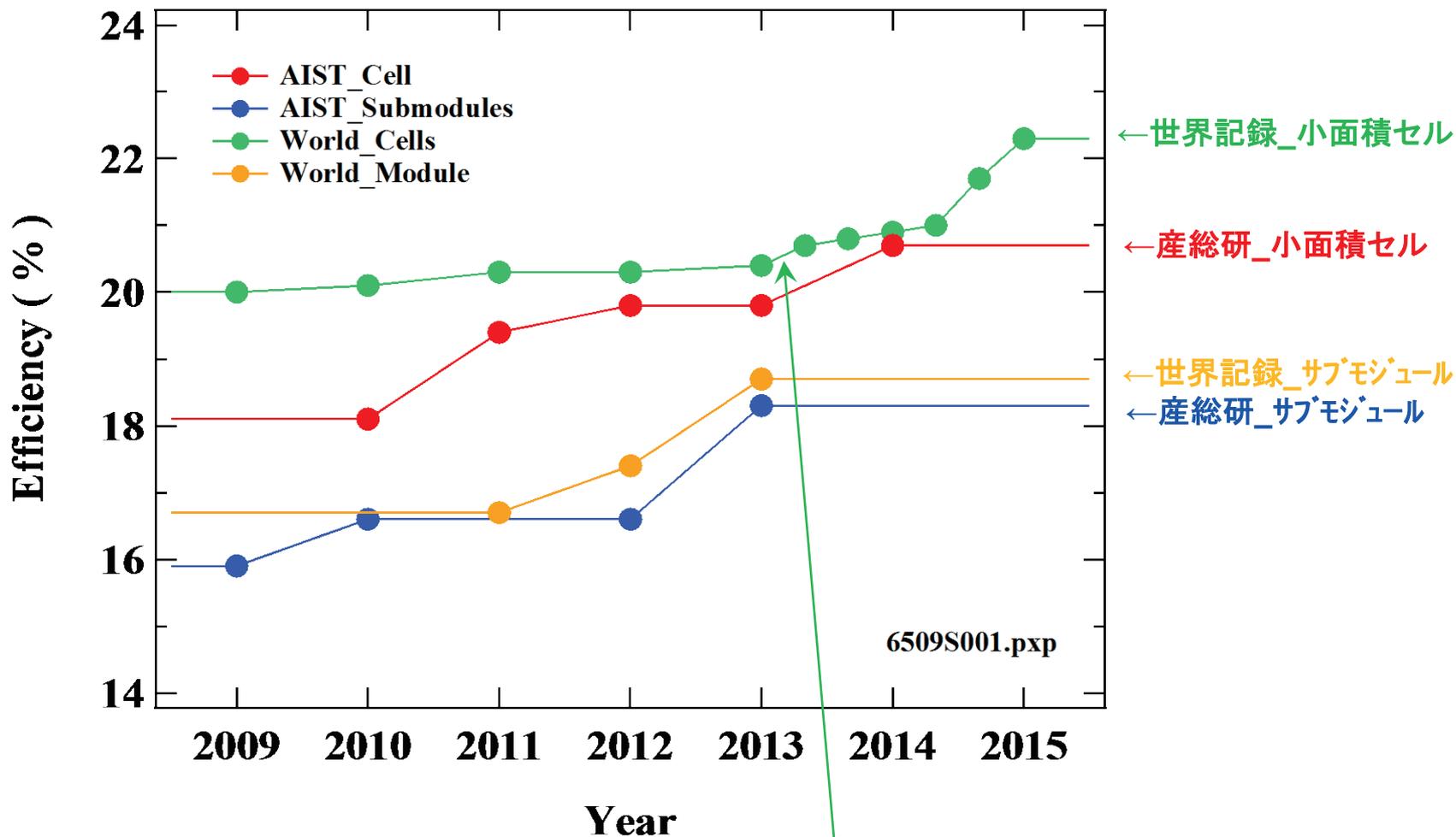
V_i が増大すると J_i が減少する理由は、 V_i が増大すると、オードを通して逆流する電流が増大するためである。

Break Through 2のまとめ

- 1) サブモジュールにより、 $\eta = 18.3\%$, $\Delta\eta = -1.3\%$ を達成した。
- 2) $\Delta J_{sc}/J_{sc} = -6.6\%$ は、 $\Delta T/T = 3.3\%$ および $\text{dead area} = 3\%$ によって理解できる。
- 3) サブモジュールのJ-V特性を、**単一ダイオード・モデル**で理解することは不可能である。
- 4) サブモジュールの**FFの低下**は、**分布ダイオード・モデル**によって理解することが可能である。
- 5) この結果が示唆していることは、**TCOの性能向上**が、今後の重要な研究開発課題の一つである、ということである。

Kamikawa et al., APEX 6,112303 (2013)

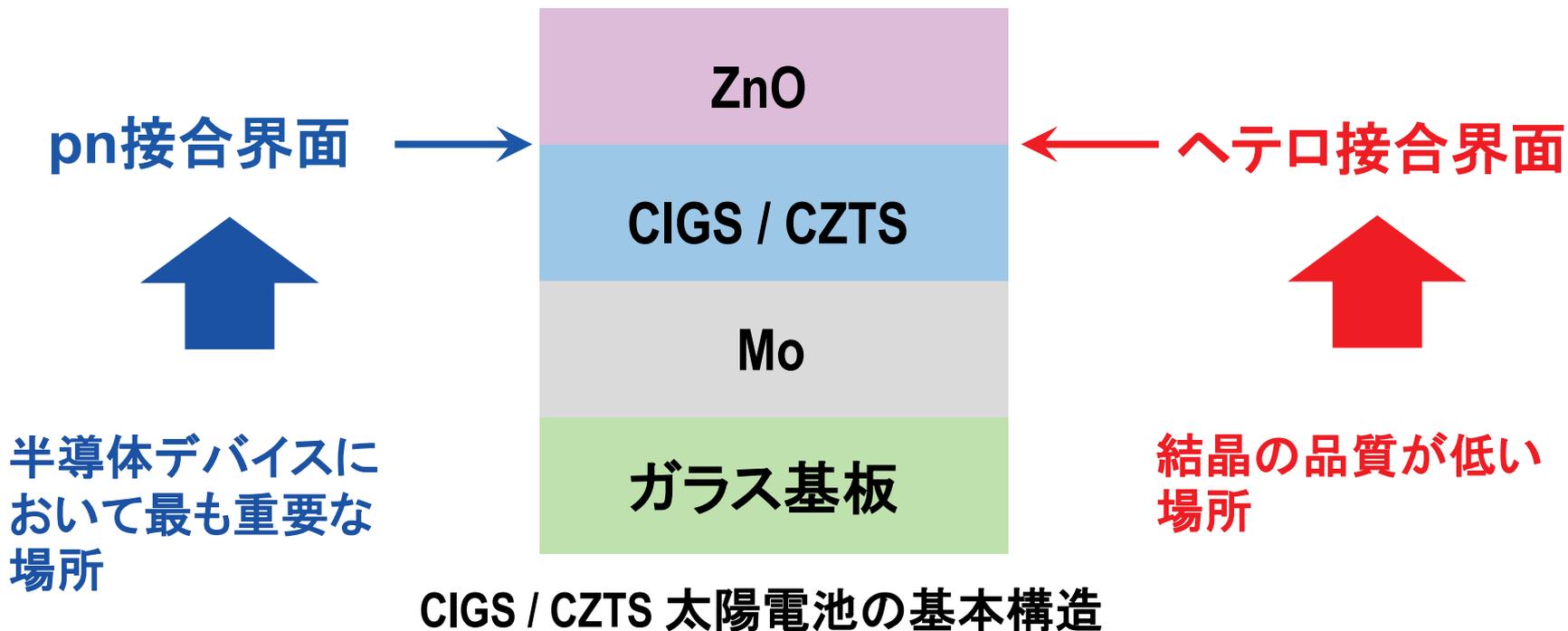
Break Through 3



KFの添加が性能を向上させることを発見(海外の成果)

研究の背景

—化合物薄膜太陽電池に固有の技術課題—



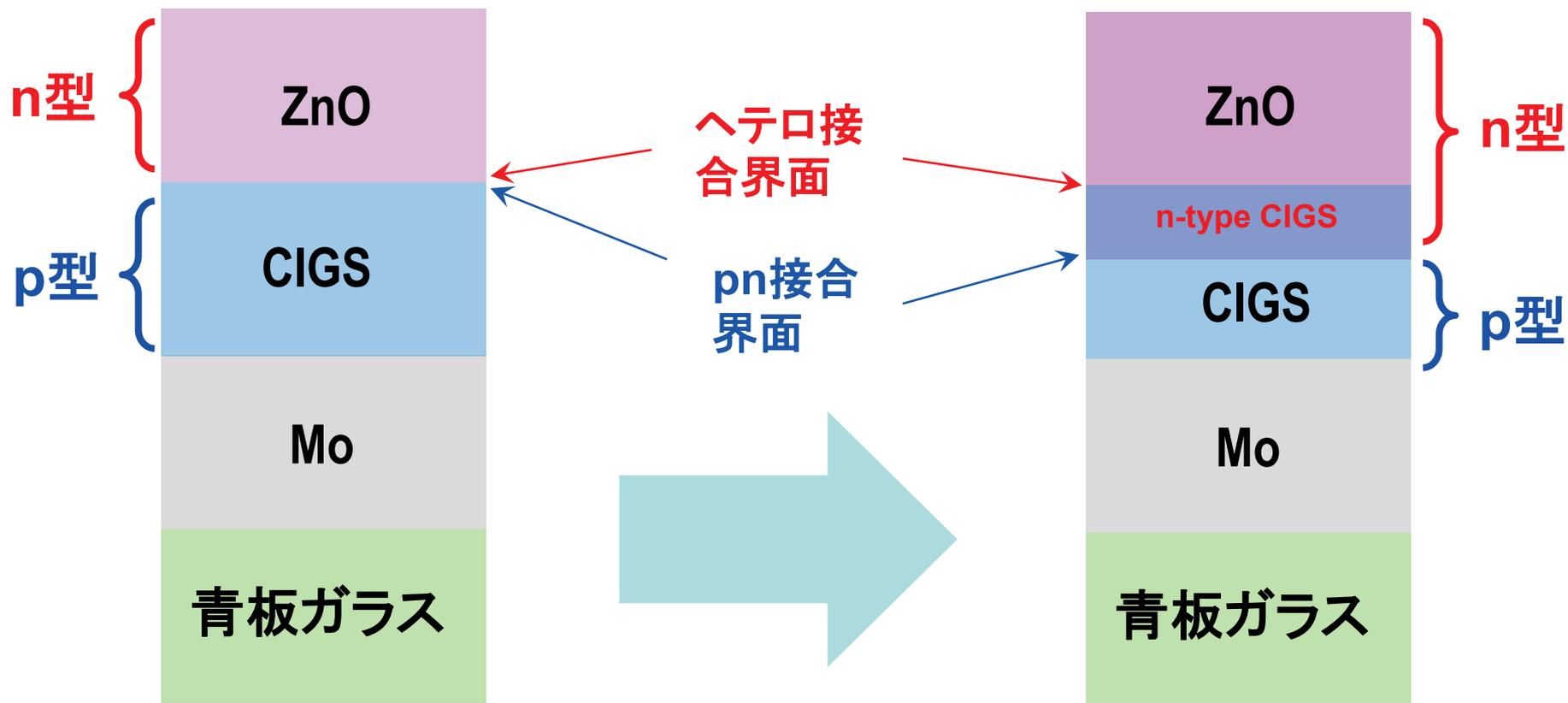
- pn接合界面とヘテロ接合界面が一致している。
- デバイスで最も重要な場所の結晶品質が低い
- キャリアの再結合が顕著となる

その技術課題を解決する方法

CIGS層の表面近傍をn型化する



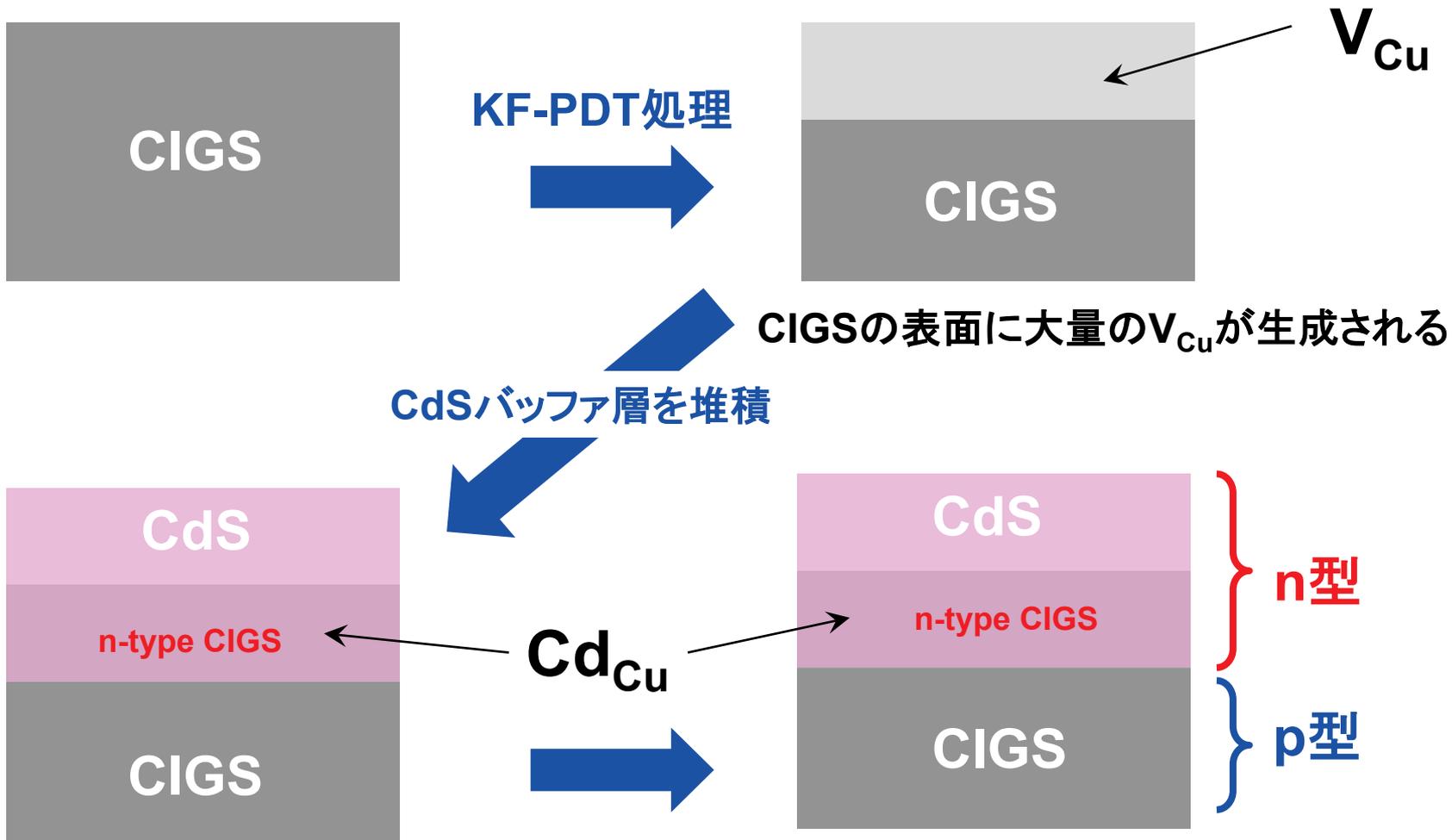
ヘテロ接合界面とpn接合界面を分離する



pn接合界面 = ヘテロ接合界面

pn接合界面 ≠ ヘテロ接合界面

KF添加効果が高効率を生み出すメカニズム



CIGSの表面に大量の Cd_{Cu} が生成される
 $Cd + V_{Cu} \rightarrow Cd_{Cu}$

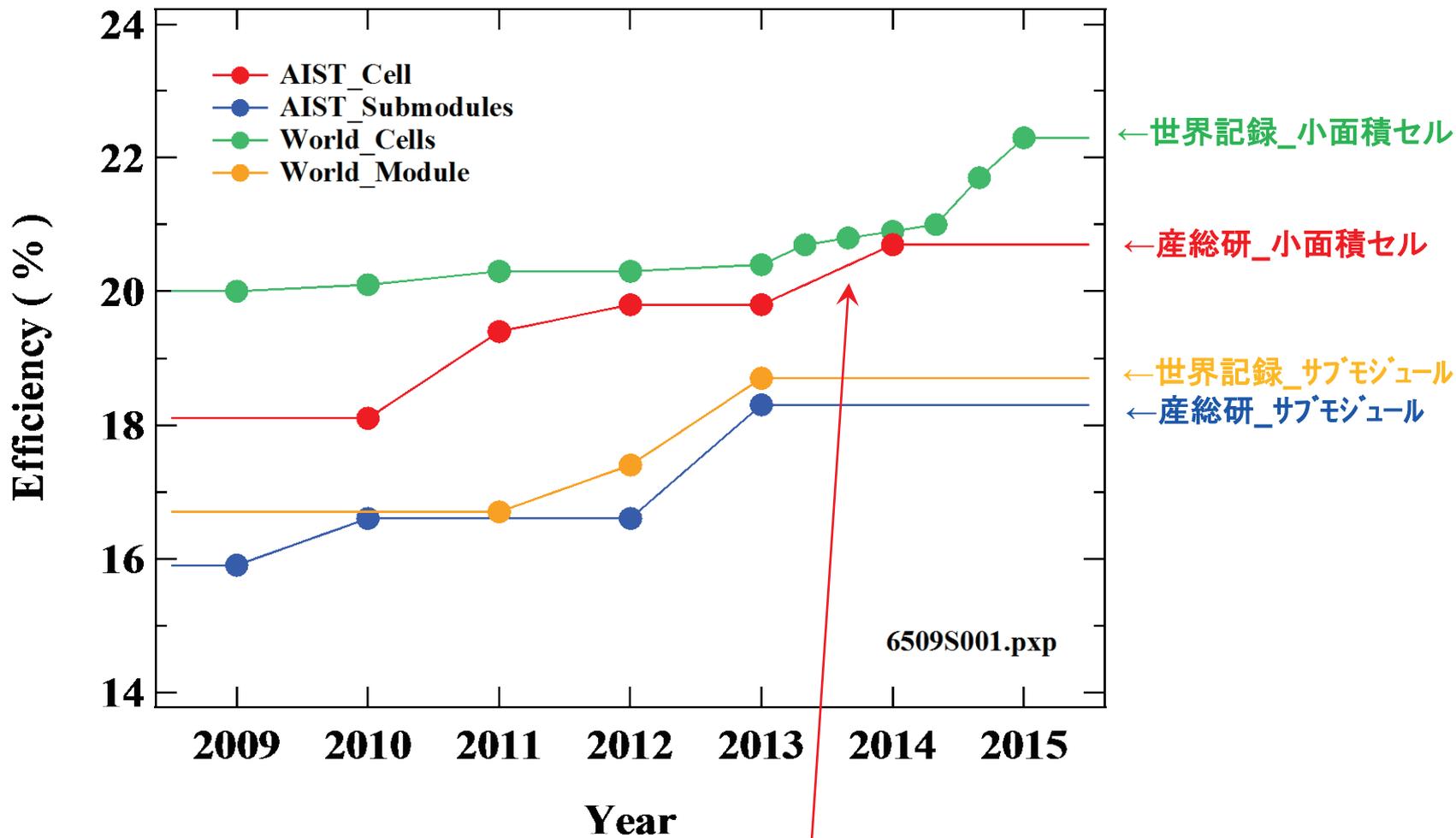
ヘテロ接合界面とpn接合が分離される

Break Through 3のまとめ

- 1) CIGS成膜後にKFを添加する処理(KF-PDT)により、変換効率が劇的に向上することが発見された。
- 2) 改善されるデバイス特性は、主に V_{oc} である。
- 3) 改善が起こる理由は、以下の①～④であると考えられる。
 - ① KF-PDTがCIGS表面に V_{Cu} を生成する。
 - ② その空孔をCdが置換して Cd_{Cu} が生成される。
 - ③ その結果としてCIGS表面がn型化される。
 - ④ pn接合界面とヘテロ接合界面の分離が発生する。

Chirila *et al.*, Nature Material 12, 1107 (2013)

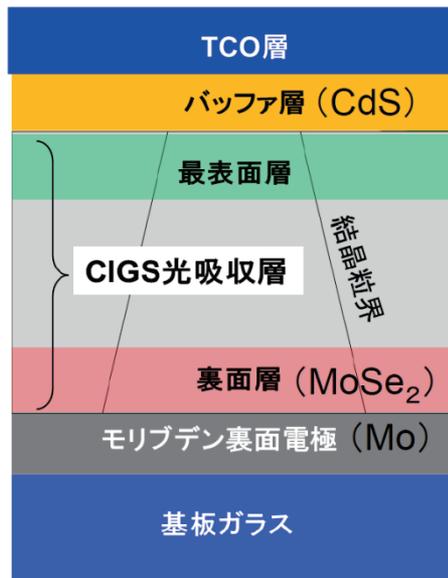
Break Through 4



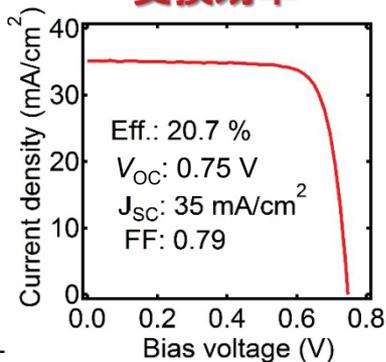
小面積セルで $\eta = 20.7\%$ を達成(2014年)

KF-PDTによるCIGS小面積セル高効率化技術の開発

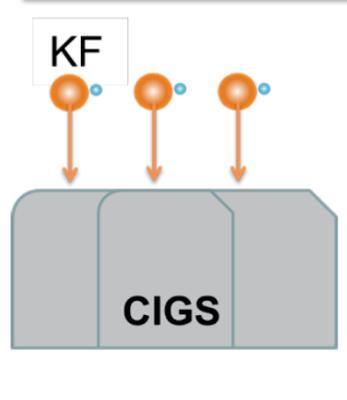
CIGS最表面層制御技術の開発



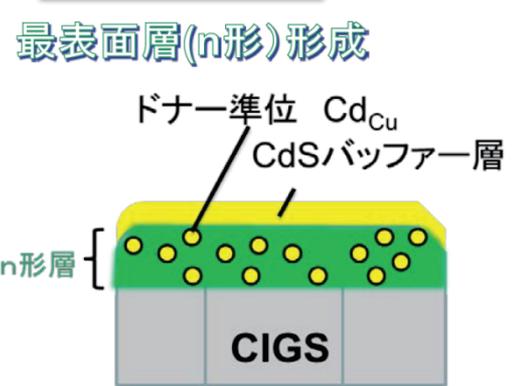
世界最高レベルの
変換効率



KF表面処理(真空、高温)



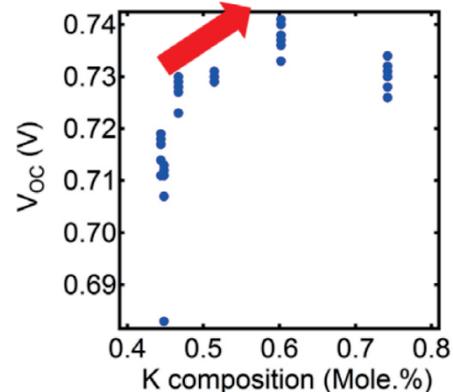
CdS溶液成長



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

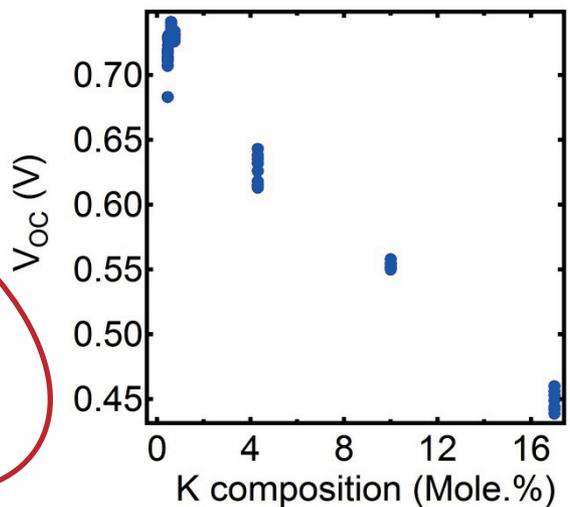
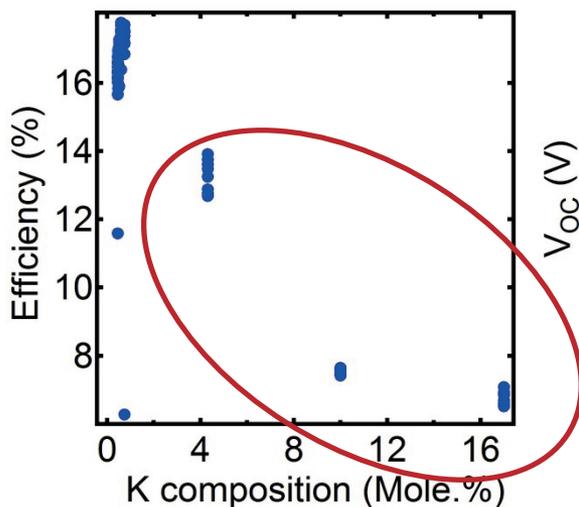
開放電圧 (V_{oc}) の向上

世界最高レベルの高い変換効率
(20.7%)を実現した。



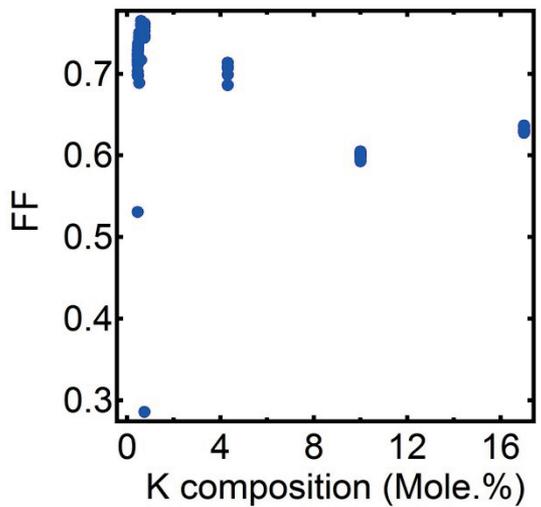
【課題】 より詳細なメカニズムの解明と
知見に基づく本質的な界面制御技術の開発を目指す。

KF供給過剰の場合

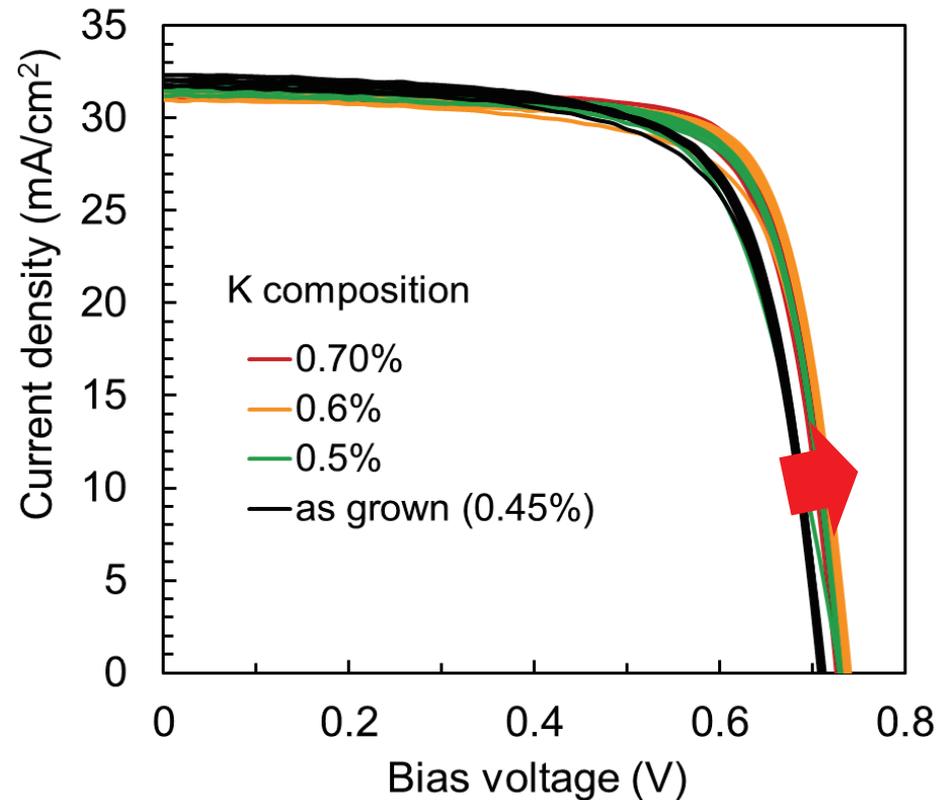
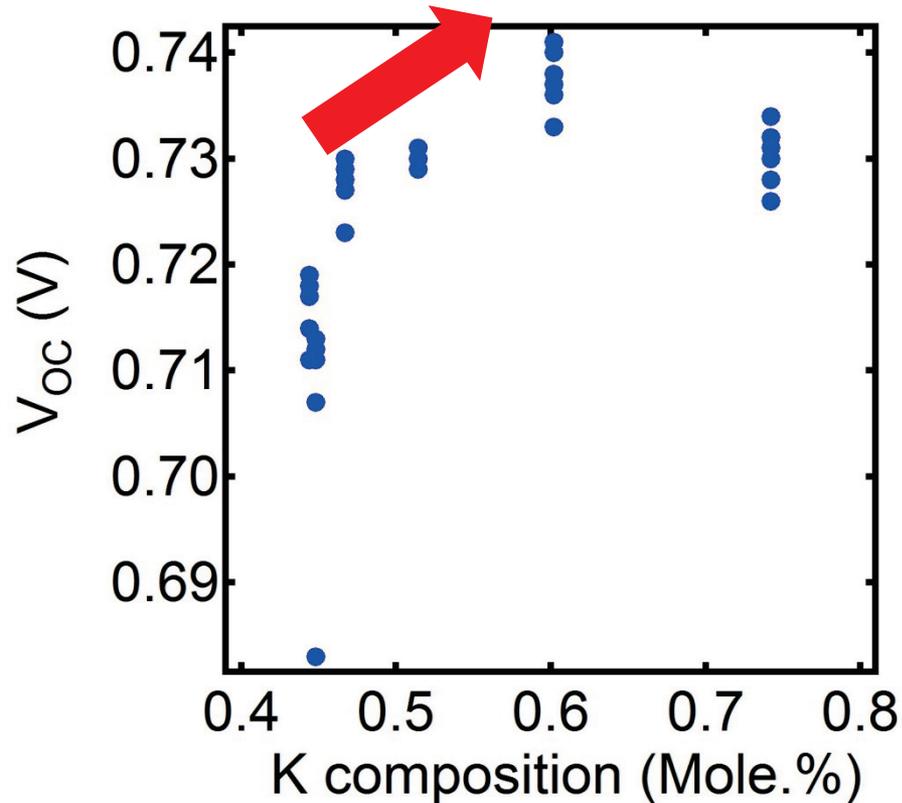


K供給が過剰な場合
表面腐食やウィスカー成長
により、界面品質が低下。

5.0kV 8.3mm x10.0k 5.00um



KF-PDT(最適条件付近)と太陽電池特性



最適条件KF-PDTにより、開放電圧(V_{OC})の改善が見られた。

Break Through 4のまとめ

KF表面処理(KF-PDT: KF-post deposition treatment)におけるKF添加量の最適化を行った。

【供給過剰な場合】

供給量が過剰な場合には、CIGS表面にウィスカー成長や表面腐食等が見られた。また、*pn*接合品質は劣化し、太陽電池特性は顕著に低下した。

【最適供給条件】

逆方向飽和電流密度(J_0)が改善した。(pn接合品質が向上)
CV測定により算出されるキャリア濃度(N_{CV})が増加した。

→ 開放電圧(V_{OC})が改善した。

Break Through 4以降の進展(産総研)

Mo表面の酸化状態が太陽電池性能に及ぼす影響の研究

ポスターセッション No.27

上川由紀子: CIGS太陽電池の高効率化技術の開発

CIGS太陽電池のスクライブ部分が太陽電池性能に及ぼす影響の研究

ポスターセッション No.24

西永慈郎: 大気下におけるCIGS太陽電池の効率劣化の解析

高効率CGS太陽電池の研究

トピックス講演

石塚尚吾: ワイドギャップCIGS太陽電池の高効率化に向けた界面制御技術

まとめ

- 1) 2010年以降、いくつかの**Break Through**が達成された。
- 2) 産総研が到達している変換効率は、**小面積セル**では**20.7%**であり、**サブモジュール**では**18.3%**である。
- 3) $P_{[Se]/[In + Ga]}$ を制御し、CIGS表面の**ボイド生成**を抑制することが、高効率化に有効である。→ **Break Through 1 & 2**
- 4) **KF-PDT**は、CIGS太陽電池の高効率化に非常に有効である。→ **Break Through 3 & 4**