

CIGS太陽電池の高効率化に向けて ～アルカリ金属の挙動の研究～

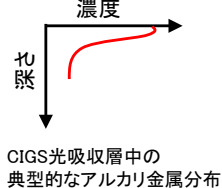
上川 由紀子・西永 慈郎・石塚 尚吾・柴田 肇
産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター 化合物薄膜チーム

研究の目的

Cu(In, Ga)Se₂ (CIGS) 太陽電池の高効率化において、光吸収層へのアルカリ金属添加が有効である[1-4]。本研究では、アルカリ金属の濃度分布制御を目的とし、濃度分布の形成要因を調べた。

【アルカリ金属とその効果】

- Na ・キャリア濃度(p型)の増加 [1]
- K ・界面品質の向上 [1,2]
- Rb ・軽いアルカリ元素を低減 [1,4]
- Cs ・表面改質 (Cu, Ga欠乏) [2-4]



実験

まず、粒界・バルク拡散のモデルを用いてアルカリ金属の濃度分布を計算した。次に、CIGS光吸収層のCu/III比 (Cu/(In+Ga)比)を0.93~1.01の間で変化させ、分布の変化を評価した。CIGS製膜では通常の3段階法の2段階と3段階目の間にCu, In, Ga, Seを照射する変調プロセスを導入し、最終的なCu/III比を制御した。

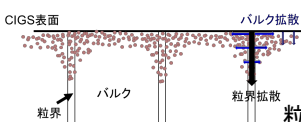
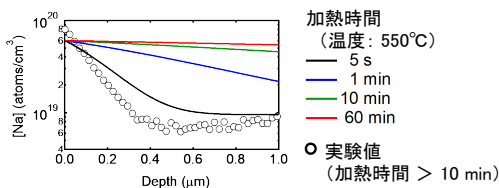
変調3段階法

製膜プロセス	照射原料
1段階	In, Ga, Se
2段階	Cu, Se
変調 (2&3段階重なり部)	In, Ga, Cu, Se
3段階	In, Ga, Se

結果

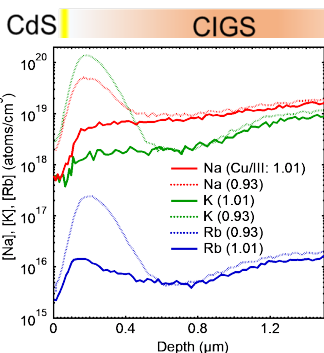
× アルカリ金属が表面から拡散するモデル

アルカリ金属が拡散するモデルでは、実際の濃度分布を説明できない。

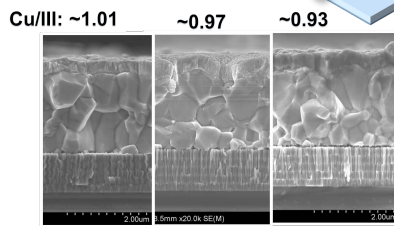
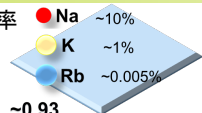


粒界・バルク拡散モデル [5, 6]

◎ 空孔型欠陥が拡散するモデル



SLG中のアルカリ含有率 (XRF & ICP)



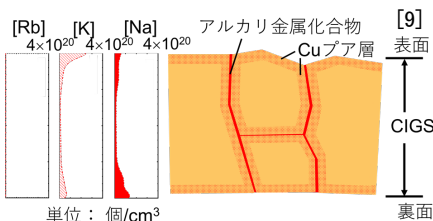
Cu/III 0.93 ~ 1.01において、粒径は同程度

Cu/III比を変化させた場合、空孔型欠陥 (V_{Cu}等)の分布 [7, 8] に対応し、アルカリ金属の分布が変化する。

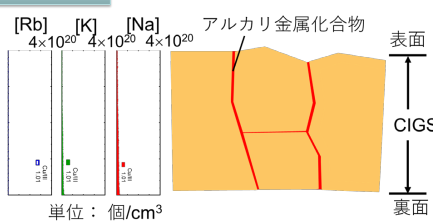
考察

CIGS光吸収層中のアルカリ金属 (Na, K, Rb) の分布は、アルカリ金属を含有しやすいサイト (空孔型欠陥等) の分布を反映していると考えられる。

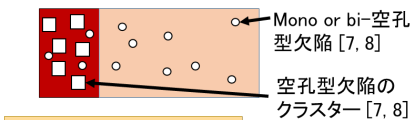
Cu/III比 < 1



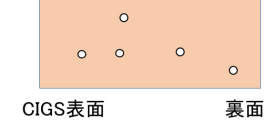
Cu/III ~ 1



表面Cuプア層あり (Cu/III < 1)



Cuプア層なし (Cu/III ≥ 1)



結論

アルカリ金属の拡散は大きく、短時間 (>10分) の加熱処理で膜内に均一に分布する。アルカリ金属の深さ分布の形成要因は、単純なアルカリ金属の熱拡散ではない。結晶成長中等に形成される、アルカリ金属を含有しやすいサイト (空孔型欠陥等) の分布が主要な要因である。

【謝辞】

本研究は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の支援により実施された。

参考文献

- [1] T. Feurer *et al.*, Prog. Photovoltaics: Res. Appl. **25**, 645 (2017)
- [2] A. Chirilă *et al.*, Nat. Mater. **12**, 1107 (2013).
- [3] P. Jackson *et al.*, Phys. Status. Solidi RRL **10**, 583 (2016).
- [4] P. Reinhard *et al.*, Chem. Mater. **27**, 5755 (2015).
- [5] A. Laemmle *et al.*, J. Appl. Phys. **115**, 154501 (2014).
- [6] H. Mehrer, Diffusion in Solids (Springer, Berlin, 2007), pp. 568-575.
- [7] M. M. Islam *et al.*, Appl. Phys. Lett. **98**, 112105 (2011).
- [8] A. Uedono *et al.*, Thin Solid Films **603**, 418 (2016).
- [9] Y. Kamikawa *et al.*, J. Appl. Phys. **123**, 093101 (2018).