

令和元年6月6日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04969

研究課題名(和文)化合物薄膜太陽電池におけるアルカリ効果の解明

研究課題名(英文) A study of the mechanism behind alkali-metal effects on compound semiconductor thin-film photovoltaics

研究代表者

石塚 尚吾 (Ishizuka, Shogo)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・研究チーム長

研究者番号：60415643

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) 太陽電池におけるアルカリ金属の添加によるデバイス性能向上現象の解明は、化合物薄膜太陽電池の分野において長年の課題である。本研究課題ではアルカリ金属の中でも特にRbに注目しそのメカニズム解明に向けた研究を行った。結果、アルカリ効果の発現にはIn元素の存在が重要であり、Inを含まないCuGaSe<sub>2</sub> (CGS) では、Rb添加によるデバイス性能向上効果はほとんど見られないことなどがわかった。Inを含有するCIGSでは、Rb添加(RbF-PDT)によって、薄膜表面にRb化合物が形成されるが、CGSではそのような化合物は形成されないことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS)に代表されるカルコパイライト化合物薄膜太陽電池におけるアルカリ金属効果のメカニズムに関連した多くの重要な知見を得ることができた。今後は得られた成果を応用して、更なる太陽電池デバイス性能向上に必要な技術開発への展開が期待できるとともに、軽く、曲げることも可能な軽量フレキシブルCIGS太陽電池の実用化など、スマートエネルギー社会において求められる太陽光発電の進化と多様な用途展開の実現が期待できる。

研究成果の概要(英文)：The mechanism behind so-called alkali-effects on CIGS photovoltaics has long been studied to date. In this research project, effects of alkali-metal Rb are particularly focused upon. It was found in this study that the presence of elemental In was important to obtain the alkali-beneficial effects so that In-free CuGaSe<sub>2</sub> photovoltaic devices did not show significant improvements with Rb addition. It was also revealed that Rb addition to In-containing CIGS films using RbF postdeposition treatment (RbF-PDT) showed surface morphology modification with the formation of a RbInSe<sub>2</sub> compound layer of about some nano-meter in thickness, whereas In-free CuGaSe<sub>2</sub> films showed no such compound layer formation. These new findings published in journals such as J. Phys. Chem. C 2018, 122, 3809-3817 and Appl. Phys. Lett. 2018, 113, 063901 are expected to bring new insights into developments in CIGS photovoltaics.

研究分野：エネルギー・環境

キーワード：太陽電池 半導体薄膜 光電変換素子 エネルギー 表面・界面 応用物理

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (以下 CIGS) に代表されるカルコゲナイド化合物薄膜太陽電池の高性能化にアルカリ金属の添加は必須であるが、具体的にどのようなメカニズムで性能が向上するのかはこれまで未解明である。つまり、CIGS は太陽電池として既に実用化されているが、粒界など結晶欠陥が多く存在するにもかかわらず、高い光電変換効率を得られる理由は未だに明らかにされていない。そのため、デバイス性能のさらなる向上に必要な課題が不明瞭であり、デバイスの設計指針が立てにくい問題がある。以前より、ナトリウムなどのアルカリ元素の添加によって CIGS 太陽電池の性能が向上すること、(112)結晶成長配向性が強くなること、p 型伝導性が増加すること、などは知られていたが、アルカリ元素の種類と効果との関連は未だ不明確である。CIGS 薄膜表面の Cu 欠乏層形成という、ナトリウムにはないカリウム特有の効果が認められたのもごく最近である。よって、アルカリ効果のメカニズム解明は、太陽電池の高性能化に留まらず、アルカリを介した薄膜結晶成長や欠陥補償効果の理解とその応用技術など、結晶工学や表面・界面制御研究の発展に大きな貢献が期待できる。アルカリ効果は、元素の種類だけでなくその添加のタイミングによってもデバイス特性への影響が異なることが知られている。本研究では、真空蒸着法により製膜した CIGS 薄膜を用い、複数のアルカリ元素について添加のタイミングや量を制御し、CIGS 薄膜表面や粒界に与える影響を、薄膜とデバイス特性の両方を評価することによって物理現象の解明を目指した。

## 2. 研究の目的

界面や結晶内部に欠陥が多く存在するにもかかわらず、優れたデバイス性能が得られるカルコゲナイド系薄膜太陽電池の欠陥補償メカニズムの解明と欠陥制御技術の確立を研究目的とする。そのために、代表的なカルコゲナイド材料の一つである Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (以下 CIGS) において、欠陥補償に重要な役割が示唆されながらもメカニズムが未解明な、薄膜表面や結晶粒界におけるアルカリ元素の働きを、表面・界面の組成や電子状態の評価から明らかにする。カルコゲナイド薄膜太陽電池が高い光電変換効率を実現できるメカニズムを解明し、得られた知見に基づく欠陥制御技術の開発を目指す。将来的には熱電変換素子など、太陽電池に限らず広くカルコゲナイド系材料による高性能デバイスの実現を可能とする物性制御技術への展開を目的とする。

## 3. 研究の方法

Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) 薄膜と太陽電池デバイスの作製には、三段階多元蒸着法によって行い、CIGS 上に n 型 CdS パッファ層、および ZnO 層を堆積することにより作製した。各種アルカリ元素が添加された CIGS 薄膜物性とデバイス特性を多角的に評価し、効果とそのメカニズムを検証した。具体的には、CIGS 薄膜特性に大きく影響する製膜時のセレン供給やアルカリ供給を独自技術により制御し、薄膜とデバイスの表面組成や電子状態、電気特性などを評価して系統的なデータを取得した。本研究では、研究代表者がこれまで培ってきた高度な CIGS 系太陽電池デバイス作製技術を駆使して実施され、様々なエネルギー変換材料として広く期待されるカルコゲナイド系材料を、さらなる高性能化や応用範囲の拡大に向けた次ステージへの進化に資する学術的知見を獲得した。

## 4. 研究成果

下記項目 5 に主要発表論文情報と合わせて記載

## 5. 主な発表論文等

S. Ishizuka, N. Taguchi, J. Nishinaga, et al., *J. Phys. Chem. C* **122**, 3809 (2018).

アルカリ金属を CIGS に添加することでデバイス性能が向上することは以前より知られていたが、その効果は CIGS を構成する III 族元素 (In, Ga) の組成比に大きく依存することを初めて報告した。K や Rb などの比較的重いアルカリ金属による効果の発現には In 元素の存在が関与していることを見出した。また、後に上記論文[1]でその構造が RbInSe<sub>2</sub> であることが同定される CIGS 異相構造が p-n 接合界面に形成されていることを発見した (図 1)。

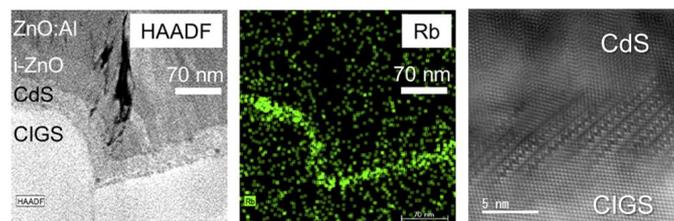


図 1 CdS/CIGS 界面の異相構造の観察

S. Ishizuka, J. Nishinaga, M. Iioka, et al., *Adv. Energy Mater.* **8**, 1702391 (2018).  
 シリコン (Si) を CIGS に添加することでソーダライムガラス基板から CIGS 膜中へ拡散する Na や K などのアルカリ金属分布が制御できることを初めて見出し、この手法によりアルカリ金属分布制御された CIGS 太陽電池によって高い光電変換効率を得ることに成功した。また、従来の CIGS 太陽電池ではバッファ層と呼ばれる CdS や ZnS(0,0H) などの n 型半導体層を p 型 CIGS 層上部に形成し p-n 接合を形成するが、Si 添加した CIGS 光吸収層を用いることで初めてバッファ層を用いない構造でも高性能デバイス実現が可能であることを示した (図 2)。

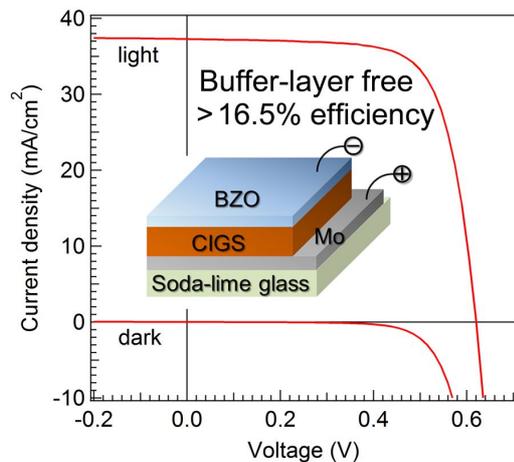


図 2 Si 添加によりアルカリ拡散を制御し作製した高效率完全バッファ層フリーCIGS太陽電池の電流 - 電圧曲線

N. Taguchi, S. Tanaka, S. Ishizuka, *Appl. Phys. Lett.* **113**, 113903 (2018).

CIGS へのアルカリ金属添加によるデバイス性能向上の原因の一つとして、CIGS 薄膜表面 (デバイスの p-n 接合界面) の改質効果の可能性が予見されていたが、これを実証する報告はなかった。本論文では、透過電子顕微鏡を用いた Rb 添加 CIGS デバイス界面の測定解析により、厚さ数 nm 程度の Ga を含まない RbInSe<sub>2</sub> 構造が CIGS 表面に形成されていることを世界で初めて直接観察することに成功した (図 3)。

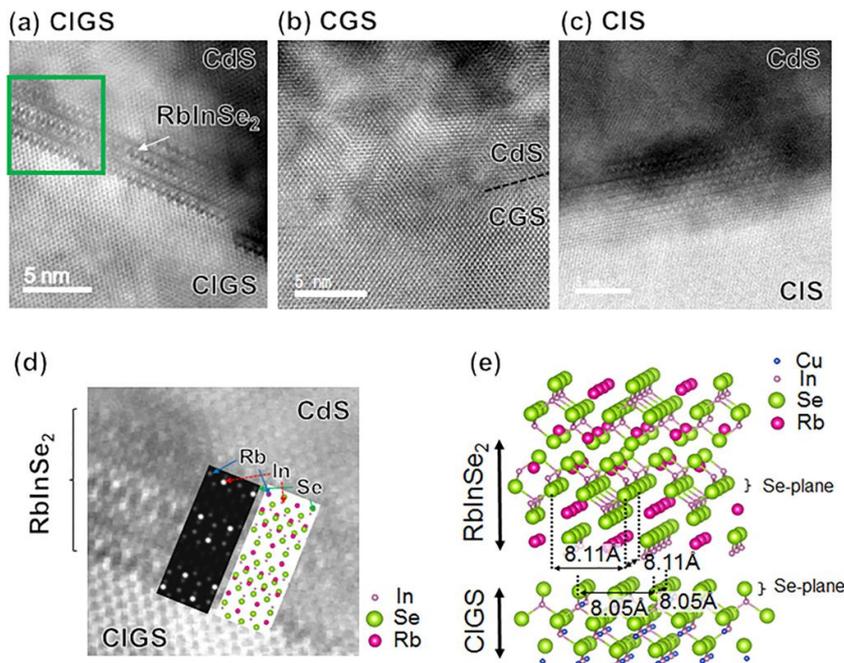


図 3 RbInSe<sub>2</sub> 構造の観察

〔雑誌論文〕(計 6 件)

- S. Ishizuka, T. Koida, N. Taguchi, S. Tanaka, P. Fons, H. Shibata, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 31119-31128 (2017).  
S. Ishizuka, J. Nishinaga, M. Iioka, H. Higuchi, Y. Kamikawa, T. Koida, H. Shibata, P. Fons, *Adv. Energy Mater.* **8**, 1702391 (2018).  
S. Ishizuka, N. Taguchi, J. Nishinaga, Y. Kamikawa, S. Tanaka, H. Shibata, *J. Phys. Chem. C* **122**, 3809-3817 (2018).  
S. Ishizuka, J. Nishinaga, T. Koida, H. Shibata, *Appl. Phys. Express* **11**, 075502 (2018).  
S. Ishizuka, H. Shibata, J. Nishinaga, Y. Kamikawa, P. Fons, *Appl. Phys. Lett.* **113**, 063901 (2018).  
N. Taguchi, S. Tanaka, S. Ishizuka, *Appl. Phys. Lett.* **113**, 113903 (2018).

〔学会発表〕(計 7 件)

- 石塚尚吾、CIGS 太陽電池の表面・界面に残された課題、平成 28 年度応用物理学会「多元系化合物・太陽電池研究会」年末講演会(招待講演) 福島県郡山市、2016 年 12 月  
石塚尚吾、鯉田崇、西永慈郎、上川由紀子、田口昇、田中真悟、柴田肇、Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 薄膜への Si 添加効果とバッファフリー太陽電池への応用、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、福岡県福岡市、2017 年 9 月  
S. Ishizuka, T. Koida, N. Taguchi, S. Tanaka, P. Fons, H. Shibata, Challenges for high-efficiency buffer-free Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells, 33<sup>rd</sup> EU-PVSEC, Amsterdam, 2017.  
S. Ishizuka, N. Taguchi, J. Nishinaga, Y. Kamikawa, S. Tanaka, H. Shibata, Effects of RbF-PDT on Quaternary CIGS and Ternary CGS Thin Film Solar Cells, PVSEC-27, Ohtsu, Shiga, 2017.  
S. Ishizuka, N. Taguchi, S. Tanaka, J. Nishinaga, Y. Kamikawa, P. Fons, H. Shibata, Effects of RbF Post-Deposition Treatment on CuInSe<sub>2</sub>-Based Thin Films and Solar Cells, E-MRS Spring Meeting, Strasburg, 2018.  
石塚尚吾、田口昇、田中真悟、CIGS 太陽電池の表面と粒界のアルカリ金属効果、第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、愛知県名古屋市、2018 年 9 月  
石塚尚吾、田口昇、金信浩、西永慈郎、上川由紀子、永井武彦、反保衆志、柴田肇、カルコパイライト太陽電池のアルカリ金属効果、第 66 回応用物理学会春季学術講演会(招待講演) 東京都大田区、2019 年 3 月

〔図書〕(計 1 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称：太陽電池及びその製造方法

発明者：石塚 尚吾

権利者：国立研究開発法人産業技術総合研究所

種類：

番号：特願 2017-035420

出願年：2017

国内外の別： 国内

取得状況(計 1 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6 . 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：なし

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2)研究協力者

研究協力者氏名：田口 昇、田中 真悟（産業技術総合研究所）

ローマ字氏名：Taguchi Noboru, Tanaka Shingo (AIST)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。