

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 10 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05282

研究課題名(和文)短波長光電変換薄膜デバイスの欠陥物性解析と制御

研究課題名(英文)Analysis and control of defects in wide-gap thin-film photovoltaic devices

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・研究グループ長

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)：従来の民生用太陽電池は、単接合で太陽光を効率よく吸収し電気に変換する機能に主眼が置かれていた。近年、ショックレー・クワイザー限界を超えてより高効率なエネルギー変換が目指せる多接合型太陽電池など、太陽光発電の研究開発は新たなステージに突入し、さらなる高性能化が目指されている。民生用多接合型太陽電池の実現のためには、従来の結晶系Si(禁制帯幅1.1 eV)とは異なる、より大きな禁制帯幅を有し、且つ安価なトップセル材料の研究開発が必要とされる。本研究課題はカルコパイライト系CuGaSe₂(禁制帯幅1.7 eV)に着目し、短波長光を効率よく変換する有望な材料としてその可能性を検証・追求した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Cu(In,Ga)Se₂(CIGS)太陽電池に代表されるカルコパイライト系化合物薄膜太陽電池においては、その組成比等の制御により禁制帯幅を広範囲で制御が可能である。しかし理論予測に反し、禁制帯幅の増加に伴い開放電圧の伸びの鈍化や曲線因子の低下が見られ、広禁制帯幅CIGS系材料の高品質化は長年の課題であった。本研究では、広禁制帯幅CIGS系材料の一つである三元系CuGaSe₂に着目し、その欠陥制御とデバイス高性能化に取り組んだ。結果、第三者機関測定値としてCuGaSe₂太陽電池の世界最高効率を実現し、広禁制帯幅CIGS系材料が有望なタンデム型太陽電池材料と成り得ることを実証した。

研究成果の概要(英文)：For conventional photovoltaic solar cells, R&D on a single junction, based on crystalline Si, which can absorb the sunlight in a relatively wide wavelength range, have been dominant for practical applications. For these years, however, multi-junction solar cell technologies are expected to demonstrate high photovoltaic efficiencies beyond the SQ limit, and are attracting attention. To realize highly efficient and cost-effective multi-junction solar cells, R&D of low-cost and high-efficiency top cell materials which have a wider band-gap energy (E_g) than that of conventional Si ($E_g \sim 1.1$ eV) is necessary. This subject focuses on chalcopyrite CuGaSe₂ ($E_g \sim 1.7$ eV) as a promising top cell material for practical applications for this purpose. The control of material properties of thin-films and improvement of solar energy conversion device performance are investigated.

研究分野：応用物理、半導体工学、太陽電池、薄膜、エネルギー変換

キーワード：化合物薄膜 太陽電池 エネルギー変換 薄膜 半導体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

タンデム(多接合)型太陽電池の短波長光吸収用トップセルや、単セルの電解電圧(1.23 V + 過電圧)で水分解を可能にする高性能エネルギー変換デバイスの実現に向け、安価で高性能な禁制帯幅 1.6-2.0 eV のワイドギャップ半導体材料が求められている。Cu(In,Ga)Se₂(以下 CIGS) に代表されるカルコゲナイド材料は、構成元素の選択や組成制御によって広範囲で禁制帯幅が制御可能であり、すでに 1.1 eV のナローギャップ CIGS 太陽電池は単接合デバイスとしては実用化されている。太陽電池の分野では、次のステージとしてより高性能なタンデム構造型の太陽電池実現が期待され、中でも無機材料であるワイドギャップカルコゲナイド半導体はそのトップセル材料として有望である。また CIGS 系太陽電池は、軽く、曲げることも可能なフレキシブル太陽電池の作製も可能である。実現すれば、従来の結晶シリコン系太陽電池パネルの導入が困難であった場所や用途(耐荷重制限、曲面など)への設置も可能となるほか、災害時電源としても期待される。

前述のように、ナローギャップ CIGS 太陽電池はすでに実用化の実績があるが、ワイドギャップ CIGS 系材料は研究例が少ないこともあり、現在まで実用的なデバイスを検討できる段階に至っていない。CIGS は、In/Ga 組成比の制御によって 1.0 eV (CuInSe₂) から 1.7 eV (CuGaSe₂) の範囲で禁制帯幅の制御が可能であるが、高 Ga 組成化に伴い結晶欠陥や界面欠陥が増加し、デバイス性能が低下してしまうことが知られている。現在まで、CuInSe₂ と組成や物性が近いナローギャップ CIGS 太陽電池の研究は盛んに行われてきたが、CuGaSe₂ に代表されるワイドギャップ CIGS 系では、「高 Ga 組成ワイドギャップ化に伴う欠陥形成の抑制あるいは制御によりデバイスの高性能化は可能か」といった学術的「問い」に対する研究アプローチがほとんどなく、欠陥制御の実現によって期待されるデバイス高性能化の検討が不十分であった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、代表的なカルコパイライト系材料である CIGS の中でも、トップセルとしての応用が期待されるワイドギャップ (Eg~1.7 eV) CuGaSe₂ (以下 CGS) の欠陥物性制御技術を開発し、太陽電池や水素生成装置など、ワイドギャップ材料が必要とされる安価で高性能なデバイスへの応用を実現することである。欠陥物性制御技術およびデバイス高性能化へのアプローチとして、不純物元素の添加は一つの有望な手段である。特に CIGS 系薄膜材料やデバイスでは、ナトリウム (Na) などのアルカリ金属元素を添加することでキャリア濃度やキャリア寿命が増大し、デバイス性能が飛躍的に向上することが知られている。ところが最近、高 Ga 組成化に伴い、従来の製膜方法ではそのようなアルカリ金属添加による性能向上効果が得にくくなるのが研究代表者らによって明らかにされた。つまり、ワイドギャップ CIGS 系デバイスの高性能化には、ナローギャップ CIGS 系とは異なる製膜技術の開発が必要であることが示唆される。三元系 CGS では、四元系ナローギャップ CIGS よりも Cu₂Se や Ga₂Se₃ などの異相が形成されやすく、この原因として、In 系化合物と比較して Ga 系化合物の融点が高く Ga の拡散係数が低いことが考えられる。CIGS のプリカーサ材料である In₂Se₃ と Ga₂Se₃ では、前者は六方晶系、後者は立方晶系であるなど結晶構造も異なり、Ga 系のワイドギャップ CGS では製膜反応ルートも従来の In 系ナローギャップ CIGS 薄膜の作製方法とは別のアプローチが必要である。

3. 研究の方法

本研究では、高 Ga 組成 CIGS や CGS 薄膜の作製に特化した蒸着製膜方法を新たに検討し、現在までに得られている CGS 薄膜特性以上の PL 長寿命化やキャリア密度制御などを試み、高品質な CGS 薄膜形成技術の確立を目指す。最終的な目標は高性能ワイドギャップカルコゲナイドデバイスの実現であるが、この目標実現のために、まずは不純物添加を含めた新規製膜手法による欠陥物性制御とそのメカニズムの明確化を行う。

4. 研究成果

下記に主要な発表論文情報と合わせて記載

S. Ishizuka, P. J. Fons, Polycrystalline CuGaSe₂ thin film growth and photovoltaic devices fabricated on alkali-free and alkali-containing substrates, *J. Cryst. Growth* **532**, 125407 (2020).

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 In を含まない CGS においては不明確であった。本研究では、アルカリ金属を含有する、もしくは含有しない基板を用いて CGS におけるアルカリ金属添加効果の検証を主に Na と K に着目し行った。結果、三元系 CGS においても Na や K など比較的軽いアルカリ金属の添加によってキャリア密度や空乏層幅の制御が可能であることが明らかになった(図 1)。また、通常 500 台で製膜される CGS 薄膜に対して、より高温(620)な基板温度を用いることで大粒

径化が生じるが、得られるデバイスの開放電圧は低下することが分かった。

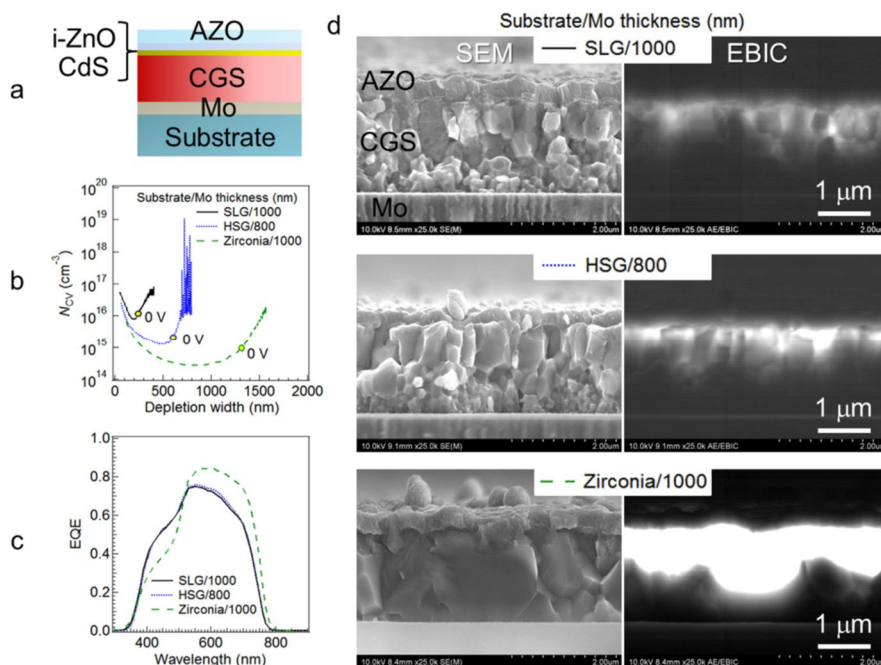


図 1. 評価に用いた CGS 試料の概略図 a、アルカリ金属として主に Na と K を含む SLG 基板、K を含む HSG 基板、およびアルカリ金属を含有しないジルコニア基板上に製膜した CGS 薄膜のキャリア密度 - 空乏層幅の関係 b、外部量子効率 c、電子顕微鏡像および電子線誘起電流測定結果 d

S. Ishizuka, P. J. Fons, Lithium-doping effects in Cu(In,Ga)Se₂ thin-film and photovoltaic properties, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 25058-25065 (2020).

アルカリ金属の中でも Na もしくはそれよりも重い（周期律表で下段の）元素に関しては添加による CIGS 太陽電池の性能向上効果が知られているが、軽いリチウム (Li) の効果はこれまでほとんど検証されてこなかった。同じカルコゲナイド系材料の一種である CZTS 系では Li 添加によって性能向上効果があることが報告されているが、本研究では、CIGS に Li を添加することでデバイス性能向上効果は確認されず、これにより CIGS 系においては Li と、Na 以下の重い元素との間に明確な効果の違いが存在することを明らかにした。また、Na もしくはそれよりも重い元素が CIGS 製膜中に存在することで CIGS 粒径が小さくなることが知られているが、Li は存在しても粒径に与える影響は極めて小さいことも分かった（図 2）。

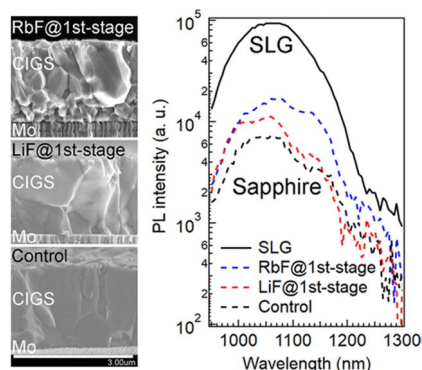


図 2. CIGS 薄膜への Li 添加効果の例

S. Ishizuka, P. J. Fons, Role of the Cu-deficient interface in Cu(In,Ga)Se₂ thin-film photovoltaics with alkali-metal doping, *Phys. Rev. Appl.* **15**, 054005 (2021).

CIGS 系太陽電池におけるアルカリ金属添加効果、特に postdeposition treatment (PDT) と呼ばれる薄膜製膜後の CIGS 表面にアルカリ金属化合物を照射しデバイス性能の向上を図る手

法は、CIGS 薄膜表面にある Cu 欠乏相 (I-III3-VI5 相など) の存在が、性能向上効果の発現に極めて重要な働きを有することが分かった (図 3)。特に、Cu 欠乏相が表面に存在しない場合には、PDT によるアルカリ金属添加によって逆に性能低下が生じてしまうこと、また、Cu 欠乏相が厚い試料では元々それほど高い性能を示さないが、アルカリ金属添加によって飛躍的に効率向上する逆転現象が起こりうることなどが明らかになった。

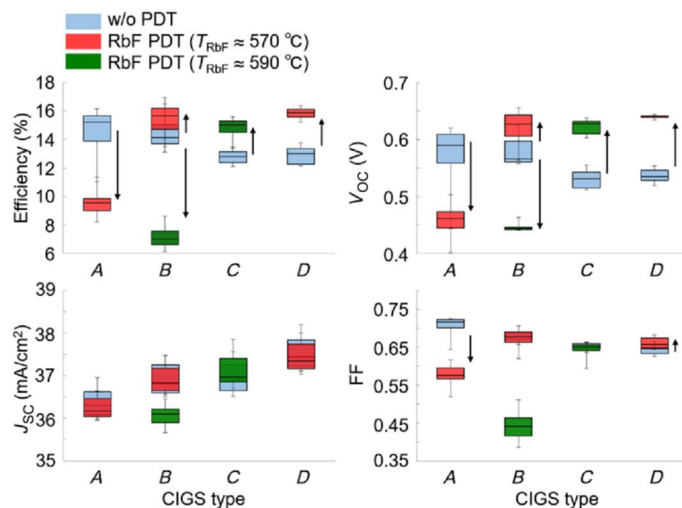


図 3. CIGS 薄膜表面の Cu 欠乏異相層の厚みと RbF-PDT によるアルカリ金属添加効果 (太陽電池性能変化) の関係

S. Ishizuka, Impact of Cu-deficient p-n heterointerface in CuGaSe2 photovoltaic devices, *Appl. Phys. Lett.* **118**, 133901 (2021).

In を含有しないワイドギャップ CGS 系において、Cu 欠乏相が p-n 接合の形成に重要な役割を有することが予見されていたが、本研究では Cu 欠乏相と n-CdS バッファ層によって形成される CGS 系太陽電池の界面制御が、開放電圧などの太陽電池パラメータ改善に有益なアプローチとなることを実験的に明らかにした。また、意図的に厚くした Cu 欠乏相 (CDL) を形成したデバイスの断面電子線誘起電流 (EBIC) 測定により、p-n 接合界面は p-CGS(CDL)/n-CdS でなく、p-CGS/n-CDL 界面で形成されていることも実験的に示され、新しい知見を得ることができた (図 4)。

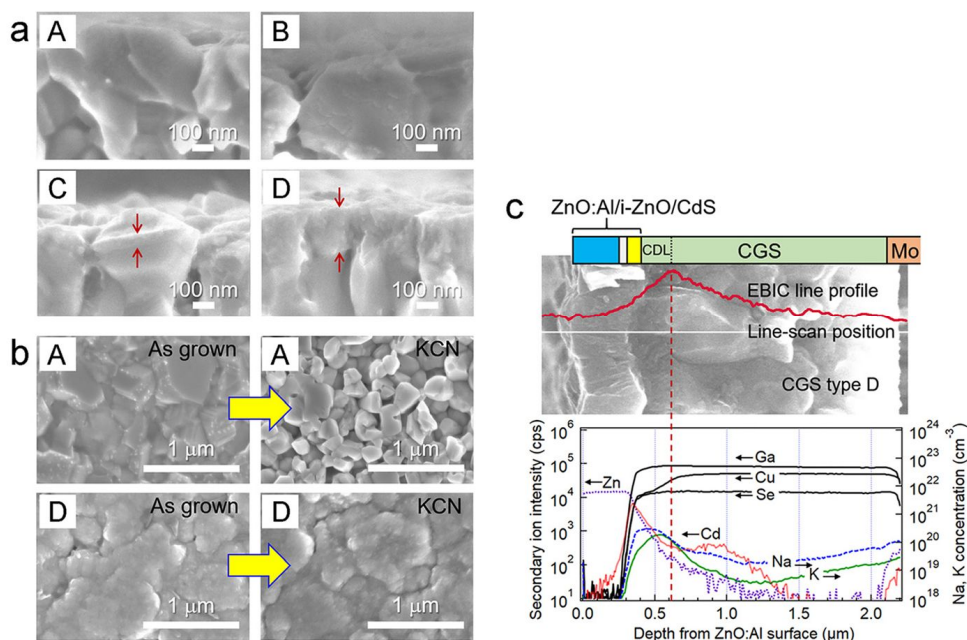


図 4. CGS 薄膜表面の SEM 像 a、および意図的に CDL を厚くした CGS 太陽電池の断面 EBIC 象 c

S. Ikeda, R. Okamoto, S. Ishizuka, Enhancement of the photoelectrochemical properties of a CuGaSe₂-based photocathode for water reduction induced by loading of a Cu-deficient layer at the p-n heterointerface, *Appl. Phys. Lett.* **119**, 083902 (2021).

Cu 欠乏相と n-CdS バッファ層によって形成される界面制御が CGS 系太陽電池の性能向上に有効なアプローチであること (*Appl. Phys. Lett.* **118**, 133901 (2021)) がわかり、ワイドギャップ CGS 系材料の応用範囲を太陽電池だけでなく、光電気化学水分解水素生成にも広げ、CGS 光カソードを作製し、水素生成能の評価を行った (図 5)。CIGS や CGS を光カソードに応用した報告例は過去にも見られるが、いずれも性能は高くなかった。本研究では HC-STH (Half-cell Solar-to-hydrogen) 効率で 6.6% と、これまで三元系 CGS 光カソードで報告されている中では世界最高レベルの性能を得ることに成功し、CGS 系材料がタンデム型太陽電池のトップセルとしてだけでなく、水素生成用光カソードとしても極めて有望であることを実証した。

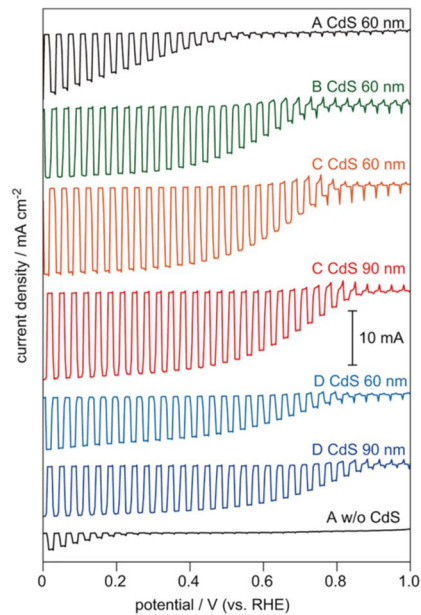


図 5 . CuGaSe₂ 薄膜を光カソードに用いた水分解水素生成セルの LSV 測定結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 S. Ishizuka, P. J. Fons	4. 巻 12
2. 論文標題 Lithium-Doping Effects in Cu(In,Ga)Se ₂ Thin-Film and Photovoltaic Properties	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 25058-25065
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.0c06284	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 S. Ishizuka, N. Taguchi, J. Nishinaga, Y. Kamikawa, H. Shibata	4. 巻 211
2. 論文標題 A comparative study of the effects of light and heavy alkali-halide postdeposition treatment on CuGaSe ₂ and Cu(In,Ga)Se ₂ thin-film solar cells	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Solar Energy	6. 最初と最後の頁 1092-1101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.solener.2020.10.048	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ishizuka Shogo, Fons Paul J.	4. 巻 532
2. 論文標題 Polycrystalline CuGaSe ₂ thin film growth and photovoltaic devices fabricated on alkali-free and alkali-containing substrates	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Crystal Growth	6. 最初と最後の頁 125407 ~ 125407
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcrysgro.2019.125407	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ishizuka Shogo	4. 巻 118
2. 論文標題 Impact of Cu-deficient p-n heterointerface in CuGaSe ₂ photovoltaic devices	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 133901 ~ 133901
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0047062	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ishizuka Shogo, Fons Paul J.	4. 巻 15
2. 論文標題 Role of the Cu-Deficient Interface in Cu(In, Ga)Se ₂ Thin-Film Photovoltaics with Alkali-Metal Doping	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review Applied	6. 最初と最後の頁 54005
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevApplied.15.054005	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ishizuka Shogo, Nishinaga Jiro, Beppu Kosuke, Maeda Tsuyoshi, Aoyagi Fuuka, Wada Takahiro, Yamada Akira, Chantana Jakapan, Nishimura Takahito, Minemoto Takashi, Islam Muhammad Monirul, Sakurai Takeaki, Terada Norio	4. 巻 24
2. 論文標題 Physical and chemical aspects at the interface and in the bulk of CuInSe ₂ -based thin-film photovoltaics	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 1262 ~ 1285
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1cp04495h	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ishizuka Shogo, Taguchi Noboru, Fons Paul J.	4. 巻 123
2. 論文標題 Similarities and Critical Differences in Heavy Alkali-Metal Rubidium and Cesium Effects on Chalcopyrite Cu(In,Ga)Se ₂ Thin-Film Solar Cells	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 17757 ~ 17764
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b06042	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ikeda Shigeru, Okamoto Riku, Ishizuka Shogo	4. 巻 119
2. 論文標題 Enhancement of the photoelectrochemical properties of a CuGaSe ₂ -based photocathode for water reduction induced by loading of a Cu-deficient layer at the p/n heterointerface	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 083902 ~ 083902
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0060494	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 6件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 S. Ishizuka, N. Taguchi, J. Nishinaga, Y. Kamikawa, H. Shibata
2. 発表標題 A Comparative Study of the Effects of Light and Heavy Alkali-Halide Postdeposition Treatment on CuGaSe ₂ and Cu(In,Ga)Se ₂ Thin-Film Solar Cells
3. 学会等名 Solid State Devices and Materials (SSDM) 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shogo Ishizuka
2. 発表標題 Alkali-metal doping effects on CIGS thin film solar cells: A systematic study from lithium to cesium
3. 学会等名 PVSEC-30 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shogo Ishizuka
2. 発表標題 Prospects for CIS solar cell research in Japan
3. 学会等名 International conference on advanced light absorbing materials for next generation photovoltaics (ABSOGEN) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shogo Ishizuka, Paul. J. Fons
2. 発表標題 Polycrystalline CuGaSe ₂ Thin-Film Growth on Sapphire or Zirconia Substrates with Alkali-Metal Doping
3. 学会等名 ICCGE-19 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Ishizuka, J. Nishinaga, Y. Kamikawa, S. Kim, T. Koida, H. Shibata & N. Taguchi
2. 発表標題 Recent CIGS Photovoltaic Research Activity at AIST
3. 学会等名 2019 EUPVSEC (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shogo Ishizuka
2. 発表標題 Effects of alkali-metals in CIGS and related multinary compounds
3. 学会等名 International Workshop on Ternary and Multinary Compounds 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石塚 尚吾、田口昇、金信浩、西永慈郎、上川由紀子
2. 発表標題 銅系化合物薄膜のアルカリ金属効果
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石塚尚吾
2. 発表標題 カルコバイライト系太陽電池の動向
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石塚 尚吾、西永 慈郎、別府 孝介、前田 毅、青柳 風香、和田 隆博、山田 明、Jakapan Chantana、西村 昂人、峯元 高志、Muhanmad Monirul Islam、櫻井 岳暁、寺田 教男
2. 発表標題 CIS系太陽電池の現在とこれからの研究開発課題
3. 学会等名 応用物理学会 多元系化合物・太陽電池研究会 2021年度年末講演会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石塚尚吾、上川由紀子、西永慈郎、増田泰造
2. 発表標題 CIS系太陽電池のアルカリ金属添加制御と軽量ミニモジュールへの応用
3. 学会等名 第1回日本太陽光発電学会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shogo Ishizuka, Yukiko Kamikawa, Jiro Nishinaga, Taizo Masuda
2. 発表標題 Efficiency Enhancement in Lightweight and Flexible CIGS Solar Minimodules
3. 学会等名 2021 International Conference on Solid State Deices and Materials (SSDM2021)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	池田 茂 (Ikeda Shigeru) (40312417)	甲南大学・Department of Chemistry・教授 (34506)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------