

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 7日現在

機関番号：54701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22560314

研究課題名(和文) 連続成膜法による次世代CIGS系薄膜太陽電池の高効率化に関する研究

研究課題名(英文) Study on efficiency enhancement of next-generation CIGS thin film solar cell by sequential evaporation

研究代表者

山口 利幸 (YAMAGUCHI TOSHIYUKI)

和歌山工業高等専門学校・電気情報工学科・教授

研究者番号：60191235

研究成果の概要(和文)：次世代 CIGS 系薄膜太陽電池を作製するために、三元化合物からの連続成膜法を用いて作製条件を検討した。2 段目の Ga_2Se_3 添加量を調整して、高い Ga 含有量を持つ CIGS 薄膜太陽電池を作製した結果、開放電圧 $V_{oc}=550\text{mV}$ 、短絡電流 $I_{sc}=23.8\text{mA}/\text{cm}^2$ 、曲線因子 $FF=0.55$ 、変換効率 $\eta=7.25\%$ の成果が得られ、前回データを更新した。また、 Na_2Se や In_2S_3 を添加することで、開放電圧を改善できた。

研究成果の概要(英文)：In order to fabricate a next-generation CIGS thin film solar cell, the preparation conditions of the sequential evaporation method using ternary compounds were examined. CIGS thin film solar cell with a high Ga content by controlling the Ga_2Se_3 addition in the second step was fabricated and demonstrated open circuit voltage $V_{oc}=550\text{mV}$, short circuit current density $I_{sc}=23.8\text{mA}/\text{cm}^2$, fill factor $FF=0.55$ and efficiency $\eta=7.25\%$. This value was updated our previous performance. Moreover it was possible to improve the open circuit voltage by adding Na_2Se and In_2S_3 .

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：薄膜太陽電池，三元化合物，カルコパイライト型，連続成膜法

1. 研究開始当初の背景

エネルギー資源問題や地球環境問題に対応して太陽光発電の重要性が増しており、太陽光発電の利用拡大とエネルギー供給技術としての地位確立を目指した更なる努力が必要になっている。特に、国連気候変動首脳会合で鳩山首相が1990年比で2020年までに25%削減を目指すと表明し、太陽光発電への取組みの重要性がより高まってきた。新エネルギー・産業技術総合開発機構では、太陽光

発電の目指す姿を想定し、これを実現するために必要となる技術開発戦略「太陽光発電ロードマップ(PV2030)」を策定した。この中で、シリコン系、化合物系、新概念型の太陽電池等について課題や目標が設定されている。化合物太陽電池に分類されるカルコパイライト型 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS)系は高効率・低価格を実現するために新材料と安価プロセスの開発が課題となっている。さらに、シリコン系太陽電池の生産量増加に伴い、原料

となるシリコンの原料不足が大きな問題となっており、化合物系太陽電池の開発は急務なものとなってきている。

カルコパイライト型 CIGS 薄膜太陽電池の開発で最も先導的な成果を上げているのはアメリカの National Renewable Energy Laboratory で、研究室サイズの太陽電池で変換効率 19.9%を達成している。また、国内でも青山学院大学や産業技術総合研究所 AIST が変換効率 18%を超える太陽電池を作製している。これらの太陽電池作製に使われている CIGS 薄膜の成膜技術は、MBE 装置を用いた単体元素からの 3 ステージ法という方法である。太陽電池に要求される大面積化の点で課題を残している。さらに、AIST は、CIGS 薄膜太陽電池の効率が、バンドギャップの増加とともに激減する問題点を指摘している。

一方、安価プロセスの開発という観点から、龍谷大学と東京工業大学はメカノケミカルとスクリーン印刷を複合させた方法で、CIGS 太陽電池の作製を試みている。太陽電池の変換効率としては 2.7%であり、今後の研究開発が期待される。また、ホットフィラメント溶解法を用いて、開放電圧の向上に寄与する Ga 量の多い CIGS 薄膜の大粒径化にも取り組んでいる。大粒径化には成功しているが、太陽電池の特性向上には至っていない。

上記以外の研究機関でもカルコパイライト型 CIGS 薄膜太陽電池の開発が積極的に進められており、本研究は、国際的な地球環境問題やエネルギー安定供給に貢献する重要な研究分野である。

2. 研究の目的

安価プロセスという観点から抵抗加熱真空蒸着装置による三元化合物からの連続成膜法という方法を提案し、CIGS 薄膜中の Ga/(In+Ga)比を連続的に制御できることを示した。さらに、Ga/(In+Ga)=0.74 の CIGS 薄膜を用いて太陽電池を試作した結果、開放電圧 Voc=496mV、短絡電流 Isc=27.57mA/cm²、変換効率 h=6.95%が得られた。連続成膜法を活用することにより、薄膜中の Ga 量や S 量を制御可能であり、バンドギャップを 1.0~2.4eV まで調整できる。このバンドギャップ領域は、単接合型太陽電池の最適値(1.4~1.5eV)を含み、多接合型太陽電池(2層タンデムの場合、第1層 1.7eV 第2層 1.0eV で理論変換効率 36%)への適用にも十分対応できるものである。本研究成果を発展させ、薄膜太陽電池の高効率化を図ることを目的とする。

3. 研究の方法

(1)Ga₂Se₃を添加した高 Ga 組成 CIGS 薄膜と太陽電池の作製

Mo/ソーダライムガラス基板上に、図 1 に示す連続成膜法を用いて、高 Ga 組成の

CIGS 薄膜を作製した。1 段目に CGS と CIS を同時蒸着した。この薄膜をブリーカーサとして、基板温度を 490°C に上昇させた後、In₂Se₃+Ga₂Se₃ に続いて Se を蒸着させた。ここで、1 段目の CGS/(CGS+CIS)比を 0.8 一定、2 段目の (Ga₂Se₃+ In₂Se₃)/(CGS+CIS)比を 0.2 一定として、Ga₂Se₃/ (Ga₂Se₃+ In₂Se₃)比を 0~0.8 まで変化させた。薄膜及び太陽電池を作製し、その特性を評価した。

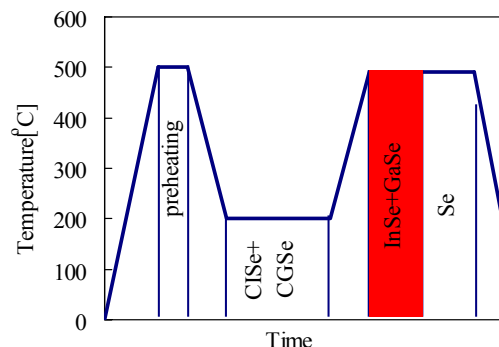


図 1.連続成膜法のプロセス

(2)流化処理による CIGS 系薄膜と太陽電池の作製

実験方法(1)と同様な方法を用い、3 段目に In₂S₃を追加した。2 段目の Ga₂Se₃/ (Ga₂Se₃+ In₂Se₃)比を 0.8 一定で、3 段目の In₂S₃/ (In₂S₃+ In₂Se₃)比を 0~0.13 まで変化させて、CIGS 薄膜及び太陽電池を作製し、その特性を評価した。

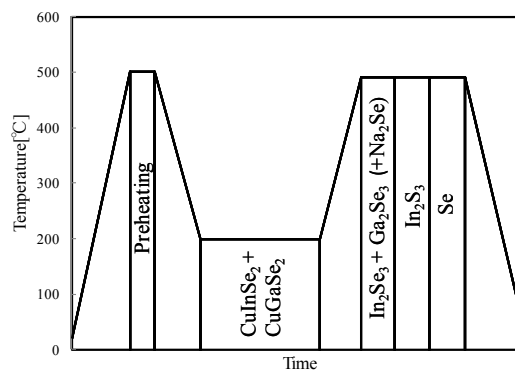


図 2.連続成膜法の改良プロセス

(3)CIGS 系薄膜への Na 添加効果と太陽電池の作製

開放電圧の向上を目指して、連続成膜法プロセス中の 2 段目に Na₂Se を添加して CIGS 系薄膜を作製した。この際、3 段目の In₂S₃/ (In₂Se₃+Ga₂Se₃)モル比は 0.04 一定にして、Na₂Se/(In₂Se₃+Ga₂Se₃)モル比は 0~0.5 まで変化させた。

(4)CIGS 系薄膜太陽電池の構造

本研究で作製した太陽電池の構造を図3に示す。裏面電極のMo、活性層のCIGS薄膜、バッファ層のCdS、透明導電膜のi-ZnO/n-ZnO、表面櫛型電極のAlで構成されている。

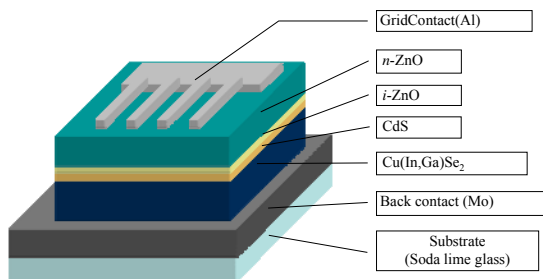


図3.CIGS系薄膜太陽電池の構造

4. 研究成果

(1)Ga₂Se₃を添加した高Ga組成CIGS薄膜と太陽電池の作製

作製したCIGS薄膜を組成分析した結果、薄膜中のGa/(In+Ga)比は0.83~0.92であり、目的とする高Ga組成になっていた。また、X線回折測定から、カルコパイライト構造のCIGSが作製できていた。

CIGS薄膜を用いて、図3に示す構造の薄膜太陽電池を作製した。その断面形状の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を図4に示す。活性層のCIGS薄膜の厚さは2μm程度で、比較的小さな結晶粒が密に形成されていることがわかる。高Ga組成のCIGS薄膜では、結晶粒の増大を図る必要がある。

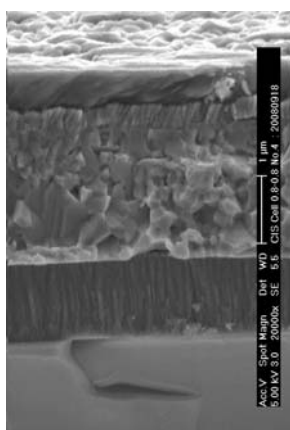


図4.CIGS薄膜太陽電池の断面SEM写真

CIGS薄膜太陽電池の特性は、2段目のGa₂Se₃/(Ga₂Se₃+In₂Se₃)比の増加とともに向上した。特に、Ga₂Se₃/(Ga₂Se₃+In₂Se₃)比を0.8で作製した太陽電池で、バンドギャップの増加を確認した。Ga/(In+Ga)比が約0.8の太陽電池で、開放電圧 Voc=550mV、短絡電流 Isc=23.8mA/cm²、曲線因子 FF=0.55、変換効率 η=7.25%の特性が得られ、前回データを更新できた。一方、薄膜中のGa含有量に比べてVocが低いことが改善事項である。

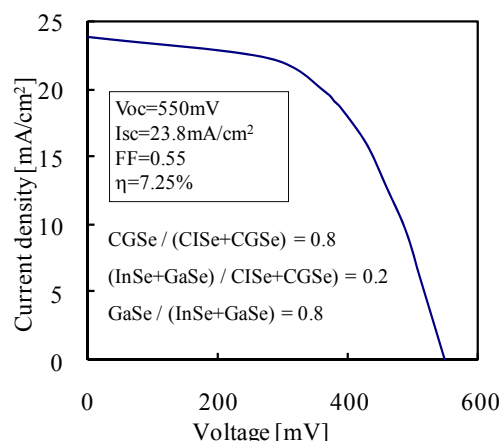


図5.CIGS薄膜太陽電池の電流-電圧特性

(2)流化処理によるCIGS系薄膜と太陽電池の作製

Vocを向上させる方策として、薄膜中へのS添加を試みた。供給源としてIn₂S₃を用いた。図6に、In₂S₃供給量とCZTS薄膜中のS/(S+S)比とGa/(In+Ga)比を示す。薄膜中のS/(S+S)比はIn₂S₃供給量に対応して制御できていることが分かる。一方、Ga/(In+Ga)比は目的とする高Ga組成を保持できている。

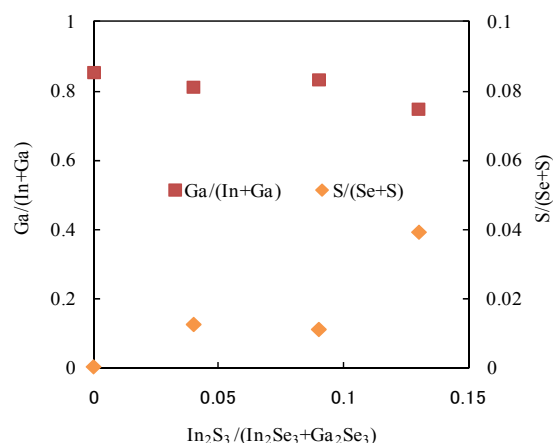


図6.CIGS薄膜の組成比とIn₂S₃供給量の関係

XRD測定により、カルコパイライト型CIGSの形成を確認した。これらのCIGS薄膜を用いて太陽電池を作製した。太陽電池の分光感度測定から求めた量子効率を図7に示す。In₂S₃供給量の増加とともに、CIGS太陽電池の吸収端は短波長側にシフトすることが分かる。また、少量のIn₂S₃添加により、短波長領域の量子効率の向上が見られた。量子効率の吸収端から直接遷移型半導体では、吸収係数α、光子エネルギーhvとバンドギャップEgの間にはαhv ∝ (hv-Eg)^{1/2}が成り立ち、hv-[hv x ln(1-QE)]²プロットのhv軸への外挿からバンドギャップEgを求めることができる。In₂S₃供給量に対するバンドギャップEgと開放電圧Vocの関係を図8に示す。In₂S₃

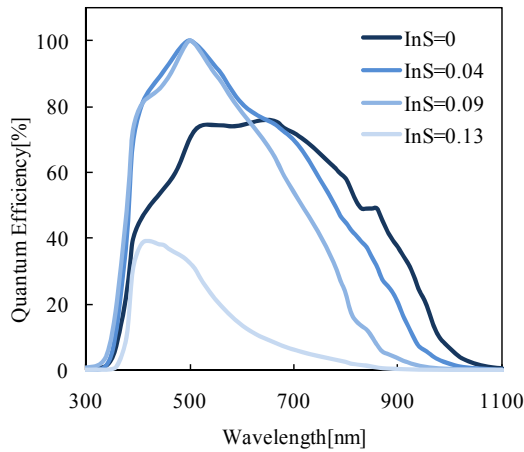


図 7.CIGS 薄膜太陽電池の量子効率の In_2S_3 供給量依存性

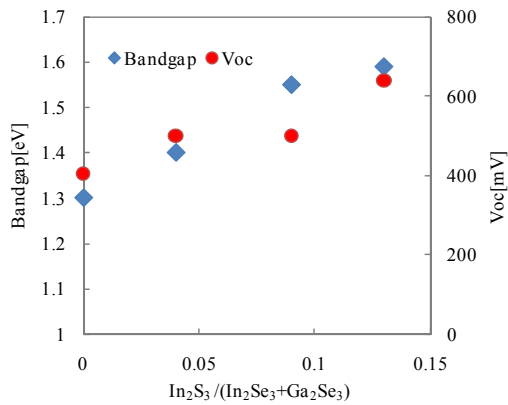


図 8.CIGS 薄膜のバンドギャップ E_g と太陽電池の開放電圧 V_{oc} の In_2S_3 供給量依存性

供給量の増加とともに、CIGS 薄膜のバンドギャップ E_g と太陽電池の開放電圧 V_{oc} ともに増加していることが分かる。このことから、高 Ga 組成の CIGS 薄膜中に S を添加することでバンドギャップを広げ、開放電圧を向上させることができた。さらに、 In_2S_3 添加によって、理論上シングル太陽電池の最適バンドギャップである $E_g = 1.4\sim 1.5\text{eV}$ に制御することができた。

(3)CIGS 系薄膜への Na 添加効果と太陽電池の作製

シングル太陽電池の最適バンドギャップを有する CIGS 薄膜太陽電池における開放電圧をさらに改善させるために、 Na_2Se を蒸着源として薄膜中への Na 添加を行った。組成分析より、薄膜中のそれぞれの元素が化学量論組成とほぼ対応した組成が得られた。XRD 測定により、カルコパイライト型 CIGS 薄膜が得られていた。 Na_2Se を添加しない場合、結晶粒径は $1\mu\text{m}$ 程度であり、 Na_2Se 添加量を増加させても、低 Ga 組成の CIGS で言われて

いるような結晶粒径の増大は特に観測されなかった。図 9 に、CIGS 薄膜太陽電池の開放電圧 V_{oc} と Na_2Se 添加量の関係を示す。 Na_2Se 添加により、開放電圧 V_{oc} を増加させることができた。

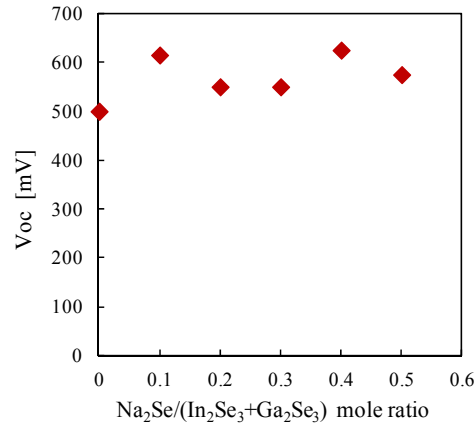


図 9.CIGS 薄膜太陽電池の開放電圧 V_{oc} と Na_2Se 添加量の関係

作製した太陽電池の分光感度測定から、CIGS 薄膜のバンドギャップを求めた。図 10 に、分光感度測定の量子効率から計算した $[\text{h}\nu \times \ln(1-\text{QE})]^2$ と光子エネルギー $\text{h}\nu$ の関係を示す。 Na_2Se 添加の有無に関わらず、どちらの CIGS 薄膜もバンドギャップ $E_g=1.46[\text{eV}]$ と見積もれた。したがって、開放電圧の向上はバンドギャップの拡大ではなくキャリア濃度の増加が寄与していると推測された。

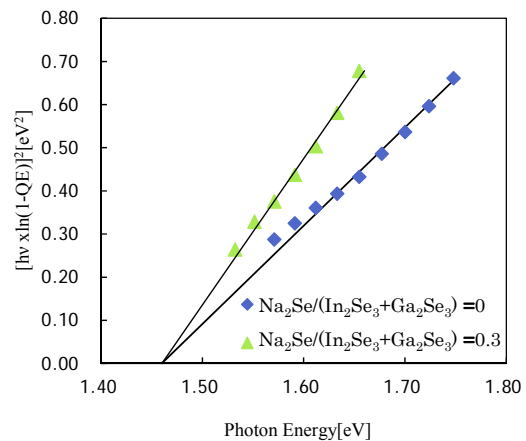


図 10. $[\text{h}\nu \times \ln(1-\text{QE})]^2$ と $\text{h}\nu$ の関係

本研究を通じて、高い Ga 組成を持つ CIGS 薄膜太陽電池で、開放電圧 $V_{oc}=550\text{mV}$ 、短絡電流 $I_{sc}=23.8\text{mA}/\text{cm}^2$ 、曲線因子 $\text{FF}=0.55$ 、変換効率 $\eta=7.25\%$ の性能が得られ、研究開始前のデータを更新できた。さらに、最大出力は開放電圧 V_{oc} 、短絡電流 I_{sc} 、曲線因子 FF の積で得られることから、まずは開放電圧を向

上させる有効な手法を提案できた。一方、短絡電流の向上の面で、CIGS 薄膜の結晶粒径の増大や伝導帯の2重傾斜構造の制御が重要であることが示唆された。本研究の成果を基に、更なる性能向上の検討が必要である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

- ① Toshiyuki Yamaguchi, Kazuma Tsujita, Shigetoshi Niiyama, Toshito Imanishi, "Preparation of high Ga content Cu(In,Ga)Se₂ thin films by sequential evaporation process added In₂S₃", *Advances in Materials Physics and Chemistry Vol.2, Supplement (2012)* pp.106-109. 査読有
- ② Takayuki Mori, Yutaro Motono, Wen Ding, Atsuhiko Fukuyama, Toshiyuki Yamaguchi and Tetsuo Ikari, "Study of Bandgap Energies of Cu(In,Ga)Se₂ Thin Films Grown by a Sequential Evaporation Method Using Piezoelectric Photothermal Spectroscopy", *Jpn. J. Appl. Phys.* 51 (2012) 07GA07. 4pages. 査読有
DOI:10.1143/JJAP.51.07GA07
- ③ T. Yamaguchi, Y. Asai, S. Niiyama, T. Imanishi, "Cu(In,Ga)Se₂ thin films with a high Ga content prepared from ternary and binary compounds for solar cell applications", *Proceedings of 2011 World Congress on Engineering and Technology (CET2011)* (Shanghai, Oct.28-30, 2011, IEEE) Vol. 4, pp.601-604. 査読有
- ④ Takayuki Mori, Yutaro Motono, Wen Ding, Atsuhiko Fukuyama, Toshiyuki Yamaguchi and Tetsuo Ikari, "The study of bandgap energies of Cu(In,Ga)Se₂ thin films grown by a sequential evaporation method using a photothermal spectroscopy", *Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics Vol. 32 (2011)* pp. 61-62. 査読有
- ⑤ T.Yamaguchi, Y.Asai, N.Oku, S.Niiyama, T.Imanishi, S.Nakamura, "Preparation of Cu(In,Ga)(S,Se)₂ thin films by sequential evaporation and annealing in sulfur atmosphere", *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95 (2011) pp.274-276. 査読有
DOI:10.1016/j.solmat.2010.05.011
- ⑥ T. Yamaguchi, Y. Tanaka, S. Niiyama and T. Imanishi, "Fabrication of CuGaSe₂ thin films by evaporation from ternary and binary compounds", *CD Proceedings of International Conference on Electrical Engineering 2010 (ICEE2010)* (Busan,

Korea, July 11-14, 2010) pp.PS-SMT-01/1-5. 査読有

[学会発表] (計21件)

- ① 山口利幸, "化合物薄膜太陽電池の作製に関する研究", 第2回高専-TUT 太陽電池合同シンポジウム, 2012.12.23, 津山高専
- ② 竹村瑞生, 湯川翔平, 田中申明, 山口利幸, "連続成膜法における Cu(In,Ga)Se₂ 薄膜の温度プロファイルの検討", 第2回高専-TUT 太陽電池合同シンポジウム, 2012.12.22, 津山高専
- ③ 田中申明, 山口利幸, 新山茂利, 今西敏人, "高 Ga 組成 Cu(In,Ga)Se₂ 薄膜太陽電池への Na 添加の検討", 平成 24 年電気関係学会関西連合大会, 2012.12.8-9, 関西大学
- ④ Toshiyuki Yamaguchi, Kazuma Tsujita, Shigetoshi Niiyama, Toshito Imanishi, "Preparation of high Ga content Cu(In,Ga)Se₂ thin films by sequential evaporation process added In₂S₃", 2012 World Congress on Engineering and Technology (Beijing, China, Oct.26-28, 2012).
- ⑤ 本野佑太郎, 丁文, 久松弘明, 山口真司, 福山敦彦, 山口利幸, 碓哲雄, "透明トランスジューサ光熱変換分光法による Cu(In,Ga)Se₂ 光吸収層のバンドギャップの測定とバンドグレーデッドの検証", 第73回応用物理学会講演会, 2012.9.12, 愛媛大学
- ⑥ Wen Ding, Yutaro Motono, Takayuki Mori, Akio Suzuki, Toshiyuki Yamaguchi, Atsuhiko Fukuyama, and Tetsuo Ikari, "Bandgap gradient of Cu(In,Ga)Se₂ absorbing layer studied by piezoelectric photothermal and photoluminescence spectroscopies", *European Materials Research Society 2012 SPRING MEETING* (Strasbourg, France, May 14-18, 2012).
- ⑦ 田中申明, 山口利幸, "高 Ga 組成の Cu(In,Ga)Se₂ 薄膜太陽電池の作製プロセスの検討", 高専-TUT 太陽電池合同シンポジウム, 2012.1.8, 豊橋技術科学大学
- ⑧ 山口利幸, "低コスト Cu(In,Ga)Se₂ 薄膜太陽電池の開発", 高専-TUT 太陽電池合同シンポジウム, 2012.1.8, 豊橋技術科学大学
- ⑨ Toshiyuki Yamaguchi, Kazuma Tsujita, Nobuaki Tanaka, Shigetoshi Niiyama, Toshito Imanishi, "PREPARATION OF CU(IN,GA)SE₂ THIN FILMS (0 ≤ GA/III ≤ 1) AND IN₂S₃ SUPPLY TO HIGH GA CU(IN,GA)SE₂ THIN FILMS PREPARED BY SEQUENTIAL EVAPORATION", 21th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (Fukuoka,

- November 28-December 2, 2011)ヒルトン福岡シーホーク
- ⑩ 辻田和真, 山口利幸, 新山茂利, 今西敏人, “連続成膜法による $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ 薄膜太陽電池への In_2S_3 及び Na_2Se 添加効果”, 平成 23 年電気関係学会関西連合大会, 2011.10.29-30, 兵庫県立大学
- ⑪ 田中伸明, 山口利幸, 新山茂利, 今西敏人, “高 Ga 組成の $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ 薄膜太陽電池の作製プロセスに関する研究”, 平成 23 年電気関係学会関西連合大会, 2011.10.29-30, 兵庫県立大学
- ⑫ 山口利幸, 辻田和真, 新山茂利, 今西敏人, “連続成膜法による高い Ga/III 比を持つ $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ 薄膜への S 添加”, 第 72 回応用物理学会講演会, 2011.8.30-9.2, 山形大学,
- ⑬ 辻田和真, 山口利幸, 新山茂利, 今西敏人, “高 Ga/III 比を持つ $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ 薄膜への S 添加と太陽電池の作製”, 第 8 回次世代の太陽光発電システムシンポジウム, 2011.6.30-7.1, 岐阜市産業文化交流センターじゅうろくプラザ
- ⑭ 本野佑太郎, 森賢之, 鈴木章生, 丁文, 福山敦彦, 碓哲雄, 山口利幸, “連続成膜法による $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ 薄膜の PL 及び PPT スペクトル”, 第 8 回次世代の太陽光発電システムシンポジウム, 2011.6.30-7.1, 岐阜市産業文化交流センターじゅうろくプラザ
- ⑮ Takayuki Mori, Akio Suzuki, Yutarou Motono, Wen Ding, Atsuhiko Fukuyama, Toshiyuki Yamaguchi and Tetsuo Ikari, “Photoluminescence and photothermal spectra of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin films by a sequential evaporation method”, The European Materials Research Society Spring Meeting 2011 (May 9-13, 2011 Congress Center, Nice, France).
- ⑯ 森賢之, 鈴木章生, 福山敦彦, 碓哲雄, 山口利幸, “連続成膜法により Ga 比を変化させた $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ 薄膜の PR および PL スペクトル”, 平成 22 年度応用物理学会九州支部学術講演会, 2010.11.27-28, 九州大学
- ⑰ 森賢之, 鈴木章生, 福山敦彦, 山口利幸, 碓哲雄, “連続成膜法による Ga 比を変化させた $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ 薄膜のフォトリフレクタンススペクトル”, 平成 22 年度多元系機能材料研究会, 2010.11.19-20, 千葉工業大学
- ⑱ 田中伸明, 金本匡祥, 山口利幸, 新山茂利, 今西敏人, 伊崎昌伸, “連続成膜法による $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2(0 \leq x \leq 1)$ 薄膜及び太陽電池の作製”, 平成 22 年電気関係学会関西支部連合大会, 2010.11.14, 立命館大学
- ⑲ 田中雄也, 山口利幸, 新山茂利, 今西敏人, 伊崎昌伸, “ CuGaSe_2 薄膜への In-Se 添加効果の検討”, 平成 22 年電気関係学会関西支部連合大会, 2010.11.14, 立命館大学
- ⑳ T. Yamaguchi, Y. Asai, Y. Akaki and T. Tanaka, “Preparation of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin films with Ga content of around 0.8 and their solar cell application”, 17th International Conference on Ternary and Multinary Compounds (Baku, Azerbaijan, Sep.27-30, 2010)
- 21 森賢之, 鈴木章生, 福山敦彦, 碓哲雄, 山口利幸, “ $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ 薄膜の PL および SPV 法による光学的特性評価の研究”, 第 7 回次世代の太陽光発電システムシンポジウム, 2010.7.8-9, 北九州国際会議場

6. 研究組織

(1)研究代表者

山口 利幸 (YAMAGUCHI TOSHIYUKI)
和歌山工業高等専門学校・電気情報工学科・教授

研究者番号：60191235

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし