

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：34315

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K14780

研究課題名(和文)多接合太陽電池を指向した剥離-再接合可能かつ最適禁制帯幅を有す化合物発電層の創出

研究課題名(英文)Development of Peelable and Coupleable Absorber with Optimum Bandgap for Tandem Solar Cells

研究代表者

西村 昂人(Nishimura, Takahito)

立命館大学・立命館グローバル・イノベーション研究機構・助教

研究者番号：80822840

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：高品質なトップセル用Cu(In,Ga)Se₂(CIGSe)薄膜の形成に向けて、固液界面を介した結晶成長法の開発に取り組んだ。Cu過剰な条件下におけるCu-Se液相を介したフラックス成長によりCIGSeの結晶粒径の増大を確認することができた。CIGSe成長段階においてSe元素の供給時間を設けることにより、Cu(2-x)Se前駆体の化学平衡制御のためCIGSe膜の表面には均一なCu欠損層が形成することが分かった。約600度のCIGSe成膜温度に伴うボトムセルの熱的劣化回避するため、MoSe₂層状物質を用いた剥離法技術を開発し、半透明構造トップセルの作製に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、従来の単接合型太陽電池を超える性能が期待される多接合型太陽電池のトップセル発電層として有望なCu(In,Ga)Se₂(CIGSe)系に着目し、(1)固液界面を介した結晶制御法の開発による高品質な禁制帯幅1.65 eVのCIGSe薄膜材料を創出する。また、(2)豊富な材料群で既に開発されている禁制帯幅1.1 eVのボトムセルとの自在な多接合化に向けて、ガラス基板上で作製したCIGSe太陽電池のCIGSe/Mo界面の密着性制御による素子剥離法を確立する。

研究成果の概要(英文)：A crystal growth technique was developed for the fabrication of the high-quality Cu(In,Ga)Se₂(CIGSe) top-cell absorber. The flux growth through the Cu-Se liquid phase under Cu-rich conditions led to an increase in the grain size of CIGSe. A supply of the Se element during the growth of the CIGSe with the Cu(2-x)Se precursor resulted in the formation of a uniform Cu-deficient layer on the CIGSe surface. To avoid thermal degradation of the bottom-cell due to deposition temperatures of approximately 600 °C, a peeling-off technique using MoSe₂ layered material was developed. A semitransparent CIGSe top-cell was successfully fabricated.

研究分野：電気電子材料工学関連

キーワード：多接合型太陽電池 化合物半導体 カルコパイライト 二次元層状物質 ファンデルワールス力 界面
密着性 剥離技術 固液界面

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、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年の太陽光発電開発においては、大規模電力源用途に止まらず、車載、営農、ゼロエネルギービル(ZEB)、ゼロエネルギーハウス(ZEH)などの新規市場に対する独立電源用途としての要求が高まっている。限られた空間で高出力を発揮する電源が重要度を増す中、単接合型太陽電池の理論限界効率30%を超える性能が期待される多接合型太陽電池が注目を集める。2接合太陽電池では、ボトムセルとトップセルの禁制帯幅がそれぞれ1.1 eVと1.65 eVのときに35%以上の理論効率が見込める。現在、量産型モジュールにおいては、Si 太陽電池やCu(In,Ga)Se₂(CIGSe)太陽電池などの禁制帯幅1.1 eVのナローギャップ太陽電池が市場を多く占めている。一方、トップセルに適したワイドギャップ太陽電池の実用化と普及に向けては更なる高効率化が求められる。

CIGSeは、Ga添加量により禁制帯幅を1.1~1.7 eVで制御可能であり、禁制帯幅1.1 eVのボトムセル应用のみならず、トップセルに適切な1.65 eVの禁制帯幅を満たす発電層材料として期待される。しかし、高いGa含有量を有する禁制帯幅1.65 eVのCIGSe太陽電池においては、実用化レベルの性能が得られていない。この理由として、 $[Ga]/([Ga] + [In]) \sim 0.3$ に相当する禁制帯幅1.1 eVを超えると、Ga含有量増加に伴って結晶粒径が減少ことや、Cuサイト上のGaアンチサイト欠陥の生成によりCIGSe膜質が劣化することが挙げられる。また、CIGSe太陽電池のトップセル应用に向けては、多接合型太陽電池の作製プロセス上の問題もある。高品質なCIGSe結晶を得るには約600°Cの高温が必要であり、ボトムセル上にCIGSe膜を直接形成するとボトムセルの性能劣化を招く。

本研究では、禁制帯幅1.65 eVを有する高性能トップセルに向けてCIGSe系発電層の高品質化を目指す。さらに、CIGSeの約600°Cの高温成膜に伴うボトムセルの劣化を回避するためのプロセスを構築し、多接合化に向けた要素技術を開発する。

2. 研究の目的

本研究では、単接合型太陽電池を凌駕する性能が期待される多接合型太陽電池のトップセル発電層として有望なCIGSe系に着目し、(1) 固液界面を介した結晶制御法の開発による高品質な禁制帯幅1.65 eVのCIGSe薄膜材料を創出する。また、(2) 豊富な材料群で既に開発されている禁制帯幅1.1 eVのボトムセルとの自在な多接合化に向けて、ガラス基板上で作製されたCIGSe太陽電池CIGSe/Mo界面における密着性制御を通じて素子剥離法を確立し、新たな多接合化技術を開拓する。

3. 研究の方法

(1) フラックス成長によるCIGSe系発電層の作製

真空多元蒸着によるCIGSeの結晶成長過程において、 $[Cu] / ([Ga] + [In])$ 比が1を超えたCu過剰な状態ではCu_(2-x)SeがCIGSe表面に偏析する。本研究では、このCu_(2-x)Seを前駆体として利用することによりCIGSeの結晶成長の促進を図る。Cu-Se系相図に従えば、Se₂供給により組成比Cu : Se ≈ 2 : 1のCu_(2-x)Se固体と、Cu : Se ≈ 1 : 1のCu-Se液体との2相分離が予想される。そこで、Cu_(2-x)Se前駆体を利用したCIGSe成長段階でSe₂気相を供給することにより、Cu_(2-x)Se固体とCu-Se液体の化学平衡状態の制御を試みた。また、CIGSe系太陽電池において近年活発に研究されているAg添加の効果についても検討を行った。

(2) MoSe₂を用いた界面密着性制御と剥離法

一般的に CIGSe 太陽電池の裏面電極として Mo が用いられる。Mo 上に CIGSe を堆積すると MoSe₂ 二次元物質が界面で自然に形成されることで知られる。本研究では、MoSe₂ 原子層間におけるファンデルワールス力による弱い結合に着目し、CIGSe と Mo との界面における密着性制御を試みた。CIGSe の成膜温度と、界面で自然形成する MoSe₂ 層の配向性との関係を調査した。図 1 に、Mo の Se 化反応に伴う MoSe₂ の成長モデルを示す。CIGSe 成長中の Se 化反応における温度が 550 °C を超えると、MoSe₂ の c 軸が基板面に対して(a)垂直方向 (c 軸配向, 相乗成長) から (b)水平方向に変化することが報告されている。成長温度によって制御した MoSe₂ 原子層の配向性と、CIGSe/Mo 界面における密着性との関係を調べた。さらに、Mo 付ガラス基板から剥離された CIGSe 太陽電池の代替の裏面電極として酸化インジウム・スズ(ITO)を CIGSe 剥離面に堆積し、半透明構造太陽電池を試作した。

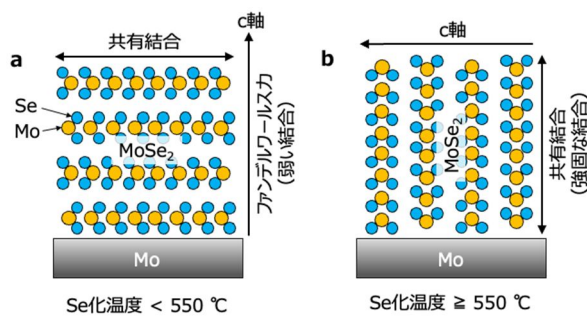


図 1 . Mo の Se 化反応に伴う MoSe₂ の成長モデル . Se 化反応における温度が 550 °C を超えると MoSe₂ の c 軸が基板面に対して(a)垂直方向 (c 軸配向, 相乗成長) から(b) 水平方向に変化する .

4 . 研究成果

(1) CIGSe 系発電層の高品質化

[Cu] / ([Ga] + [In])比が 0.8 または 1.1 の CIGSe 膜を作製した . その結果 , [Cu] / ([Ga] + [In])比が 1.1 の Cu 過剰な状況では , [Cu] / ([Ga] + [In])比~0.8 の Cu 不足条件と比較して , CIGSe の結晶粒径が大幅に増大することが明らかとなった . これは , Cu-Se 液相を介したフラックス成長に伴い , 結晶成長が促進されたことによるものと考えられる . さらに , Cu_(2-x)Se 前駆体の化学平衡状態の制御のため , 成長段階において 0 から 10 min の Se 元素の供給時間を設けることにより CIGSe 膜を作製した . 結果として , Se 元素の供給時間が 5 min で , 最終的に形成された CIGSe 膜の表面には , 100 nm 程度の均一な Cu 欠損層が存在することが明らかとなった . Cu 欠損層の[Cu] / ([Ga] + [In])は約 0.3 であり Cu(In,Ga)₃Se₅の組成と概ね一致する . Cu(In,Ga)₃Se₅の価電子帯頂上は CIGSe と比較して約 0.3 eV 深く , 界面では価電子帯不連続が生じる . そのため , n 型 CdS バッファ層と CIGSe とのヘテロ接合界面で Cu(In,Ga)₃Se₅ が自然に形成することにより , 正孔に対する障壁が形成され , 界面から正孔が追い返される . 従って , CIGSe 表面に Cu 欠損層が自然形成されることにより , pn 接合界面における再結合を抑制できることが明らかとなった . 以上より , Cu_(2-x)Se 前駆体を利用した CIGSe の結晶成長法を導入することにより , 結晶粒径の増大効果および界面再結合成分の抑制効果が得られることを見出した .

トップセルとして利用可能な禁制帯幅 1.7 eV を有した CuGaSe₂ 発電層において , Ag 添加による薄膜結晶品質の検証についても取り組んだ . Ag を添加することで , 不十分な結晶成長に伴う

未反応の Ca_2Se_3 異相を抑制できることが明らかとなった。図 2 に、 $[\text{Ag}]/([\text{Ag}] + [\text{Cu}])$ 比が 0, 0.07, 0.17, 0.29 を有する Ag 添加された CuGaSe_2 太陽電池における $\ln(\text{EQE})$ の光子エネルギー依存性を示す。 $[\text{Ag}]/([\text{Ag}] + [\text{Cu}])$ 比を 0 から 0.29 まで増加させるのに伴って、 $\ln(\text{EQE})$ 値の傾きが急になっていることがわかる。ここから、アーバックエネルギー (E_U) を見積もったところ、 $[\text{Ag}]/([\text{Ag}] + [\text{Cu}])$ 比を 0 から 0.29 まで増加させるのに伴って、 E_U が 25.5 meV から 21.1 meV まで単調に減少することを見出した。これは、Ag 添加によって、 CuGaSe_2 膜中で再結合中心となり得る欠陥準位が低減されていることを示唆するものである。電子顕微鏡法を用いて、Ag が添加された CuGaSe_2 膜の観察を行ったところ、Ag 添加量に伴って結晶粒径が大幅に増大することが分かった。以上より、Ag 添加技術がトップセル発電層材料として有望な CIGSe 系発電層の高品質化に有効であることを示した。

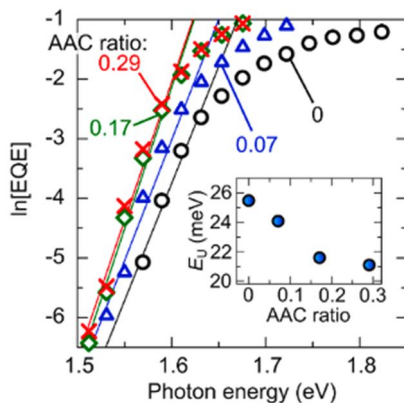


図 2. $[\text{Ag}]/([\text{Ag}] + [\text{Cu}])$ 比 0, 0.07, 0.17, 0.29 を有する CuGaSe_2 太陽電池における $\ln(\text{EQE})$ の光子エネルギー依存性。

(2) 素子剥離技術による半透明構造太陽電池の開発

CIGSe の成膜温度と MoSe_2 二次元物質の配向性の関係について検証を行った。図 3 に、CIGSe 成膜温度(a)550 °C および(b)530 °C で作製した CIGSe 太陽電池の Mo/CIGSe 界面付近における高倍率 TEM 格子像を示す。CIGSe 成膜温度が 550 °C の場合においては、 MoSe_2 がランダム配向を示した。一方、CIGSe 成膜温度が 530 °C の場合、 MoSe_2 は Mo 表面に沿って層状成長 (c 軸配向) することが明らかとなった。Se 化反応温度が約 550 °C を超えると、 MoSe_2 の c 軸は基板面に対して垂直方向から水平方向に変化することが報告されている。従って、CIGSe 成膜温度 530 °C の試料では、 MoSe_2 が層状成長したのに対し、閾値となる 550 °C の試料においては MoSe_2 がランダム配向となったと考えられる。

MoSe_2 配向性に伴う Mo/CIGSe 界面密着性への影響について検証するため、Mo 付青板ガラス基板上的 CIGSe 単膜に対してテープ剥離試験を行った。その結果、 MoSe_2 がランダム配向した CIGSe 試料においては、 Mo/CIGSe 界面の密着性が極めて高く、CIGSe 薄膜を Mo 表面から引き剥がすことが困難であった。一方、 MoSe_2 が層状成長した CIGSe 試料においては、容易に剥離することが出来た。各条件で作製した 10 試料中 10 試料で、同様の実験結果を再現した。以上の結果は、 MoSe_2 が層状成長する場合、 Mo/CIGSe 界面に対して垂直方向に弱いファンデルワールス力が働くことから MoSe_2 層間で劈開することにより、剥離工程で高い再現性が得られることを示すものである。

素子剥離の工程による太陽電池性能への影響を議論するため、変換効率 12.1% の CIGSe 太陽電池を剥離し、Au を代替裏面電極として蒸着法により成膜することで剥離後の電池特性を評価した。その結果、変換効率は 11.5% となり剥離前の変換効率と比較して 95.0% の高い性能保持率を得ることができた。さらに、多接合型太陽電池のトップセル応用を想定して、ボトムセルで吸収し発電するための長波長光を透過する半透明な CIGSe 太陽電池の素子構造を検討した。剥離後の CIGSe 太陽電池において、裏面透明電極として ITO を積層した結果、短絡電流密度 33.9 mA/cm^2 、解放電圧 0.487 V 、曲線因子 0.609 となり、結局、変換効率 10.1% の半透明構造 CIGSe 太陽電池の動作実証に至った。

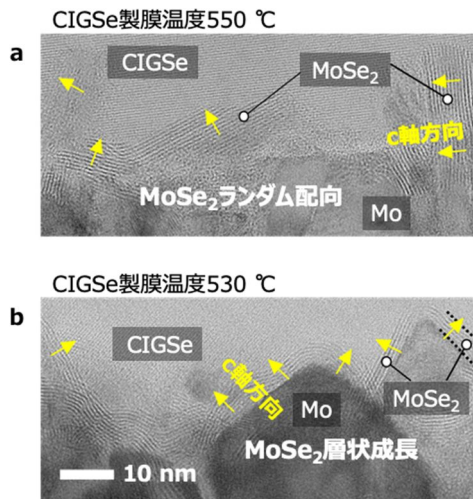


図 3. CIGSe 成膜温度(a)550 °C および(b)530 °C で作製した CIGSe 太陽電池の Mo/CIGSe 界面付近に着目した高倍率 TEM 格子像。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 西村 昂人、峯元 高志	4. 巻 91
2. 論文標題 化合物薄膜太陽電池の素子剥離技術と機能開拓	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 応用物理	6. 最初と最後の頁 27～30
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.11470/oubutsu.91.1_27	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 Ishida Taichi, Nishimura Takahito, Chantana Jakapan, Mavlonov Abdurashid, Kawano Yu, Negami Takayuki, Minemoto Takashi	4. 巻 -
2. 論文標題 Tunable Conduction Band In-Zn-O Based Transparent Conductive Oxide Deposited at Room Temperature	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 physica status solidi (a)	6. 最初と最後の頁 2200061
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/pssa.202200061	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 Nishimura Takahito, Doi Atsuya, Chantana Jakapan, Mavlonov Abdurashid, Kawano Yu, Minemoto Takashi	4. 巻 230
2. 論文標題 Silver-alloyed wide-gap CuGaSe ₂ solar cells	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Solar Energy	6. 最初と最後の頁 509～514
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.solener.2021.10.055	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 Nishimura Takahito, Hamada Naoto, Chantana Jakapan, Mavlonov Abdurashid, Kawano Yu, Masuda Taizo, Minemoto Takashi	4. 巻 3
2. 論文標題 Application of Two-Dimensional MoSe ₂ Atomic Layers to the Lift-Off Process for Producing Light-Weight and Flexible Bifacial Cu(In, Ga)Se ₂ Solar Cells	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 9504～9508
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsaem.0c01557	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 該当する

1. 著者名 Nishimura Takahito, Chantana Jakapan, Mavlonov Abdurashid, Kawano Yu, Masuda Taizo, Minemoto Takashi	4. 巻 218
2. 論文標題 Device design for high-performance bifacial Cu(In,Ga)Se ₂ solar cells under front and rear illuminations	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Solar Energy	6. 最初と最後の頁 76 ~ 84
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.solener.2021.01.075	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 該当する

[学会発表] 計4件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Takahito Nishimura*, Abdurashid Mavlonov, Jakapan Chantana, Yu Kawano, Takayuki Negami, and Takashi Minemoto
2. 発表標題 Production Techniques for Flexible-Lightweight Cu(In,Ga)Se ₂ Solar Cells
3. 学会等名 The 11th International Conference on Flexible and Printed Electronics (ICFPE 2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takahito Nishimura*, Abdurashid Mavlonov, Jakapan Chantana, Yu Kawano, and Takashi Minemoto
2. 発表標題 Peeling Technique by Two-Dimensional MoSe ₂ Atomic Layer for Bifacial-Flexible Cu(In,Ga)Se ₂ solar cells
3. 学会等名 The 28th International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD'21) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西村 昂人, 濱田 尚澄, Jakapan Chantana, Abdurashid Mavlonov, 河野悠, 増田 泰造, 峯元 高志
2. 発表標題 両面受光-軽量型Cu(In,Ga)Se ₂ 太陽電池を志向したMoSe ₂ 原子層間剥離によるLift-off法の開発
3. 学会等名 令和2年度 多元系化合物・太陽電池研究会年末講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takahito Nishimura, Naoto Hamada, Jakapan Chantana, Abdurashid Mavlonov, Yu Kawano, Taizo Masuda, and Takashi Minemoto
2. 発表標題 Development of Lift-off Process using Layered-Grown MoSe2 Atomic Film for Lightweight and Flexible Bifacial Cu(In,Ga)Se2 Solar Cells
3. 学会等名 The 30 th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-30) (国際学会)
4. 発表年 2020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

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