

ホモ接合構造を用いた高効率CIGS太陽電池

High-Efficiency CIGS PV Cell with Homojunction Structure

中川 直之

山本 和重

■ NAKAGAWA Naoyuki

■ YAMAMOTO Kazushige

CIGS太陽電池は、銅(Cu)、インジウム(In)、ガリウム(Ga)、及びセレン(Se)から成るCu(In,Ga)Se₂化合物(CIGS)をガラス基板上に成膜した薄膜太陽電池である。太陽光発電で現在主流の結晶シリコン(Si)太陽電池よりも安価な成膜装置で製造でき、多結晶薄膜でも高効率発電が可能なので、低い発電コストの実現に寄与することが期待できる。

東芝は、太陽光発電のキーデバイスとして、高効率構造のホモ接合型CIGS太陽電池の開発に取り組んでいる。今回、CIGS層のn型化を独自の薄膜形成技術で実現し、従来のヘテロ接合構造に比べpn接合界面に結晶欠陥の少ないホモ接合構造を形成した。その結果、小型セルで20%を超える高効率を実現した。

CIGS photovoltaic (PV) cells are fabricated by forming a thin film of copper indium gallium selenide (Cu(In,Ga)Se₂) on a glass substrate. In the PV market, CIGS PV cells are expected to reduce power generation costs due to the advantages of lower-cost film forming compared with the dominant crystalline silicon (Si) PV cells and high energy conversion efficiency despite the use of polycrystalline thin film.

Toshiba has been actively focusing on the development of a CIGS PV cell with a homojunction structure as an ideal device structure having fewer interface defects at the pn junction in comparison with conventional heterojunction structures. We have now succeeded in forming an n-type CIGS layer by applying our proprietary thin-film fabrication technologies. Experiments on a small prototype PV cell have confirmed that it achieves an energy conversion efficiency exceeding 20%, equivalent to that of a crystalline Si PV cell.

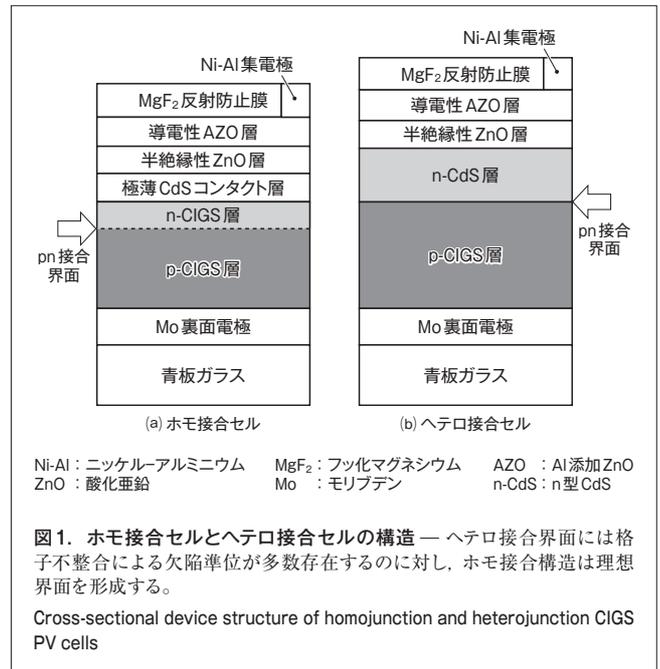
1 まえがき

太陽光発電は、固定価格買取制度(FIT: Feed-in Tariff)の買取価格下落で国内市場が最盛期より縮小するものの、将来、グリッドパリティ^(注1)の達成が見込まれるため、今後は年間導入量3~4GWの規模で推移すると予想されている。

加えて、2016年4月に電力自由化が始まると、新電力会社が多数参入して電力売買が活発化するため、太陽光発電と蓄電池を組み合わせた自家発電システムなどのEMS (Energy Management System) 市場も立ち上がると考えられる。

しかし、太陽光発電をより普及させるには、発電コストをグリッドパリティよりも更に引き下げる根本的な方策が必要である。東芝は、発電コスト低減のキーデバイスとして、高効率構造であるホモ接合型Cu(In,Ga)Se₂太陽電池(CIGS太陽電池)の開発を進めている(図1(a))。

CIGS太陽電池は安価な薄膜太陽電池で、市販の太陽電池としては結晶Siに次ぐ高効率を示す^{(1),(2)}。セル構造は、p型CIGS(以下、p-CIGSと呼ぶ)層上にn型の異種半導体(硫化カドミウム(CdS)や硫化亜鉛(ZnS))を積層したヘテロ接合構造である(図1(b))。現在のCIGS太陽電池の効率は結晶Siよりも低い値にとどまっているが、原因はヘテロ接合構造のpn



接合界面に多数の結晶欠陥が存在し、キャリア再結合が生じて効率が低下するためと考えられている。そこで当社は、pn接合界面での結晶欠陥が少ない理想構造であり、ヘテロ接合構造よりも高効率が期待できるホモ接合型CIGS太陽電池に着目した。

(注1) 再生可能エネルギーなどの代替エネルギーが既存の系統電力と発電コストの面で同等になること。

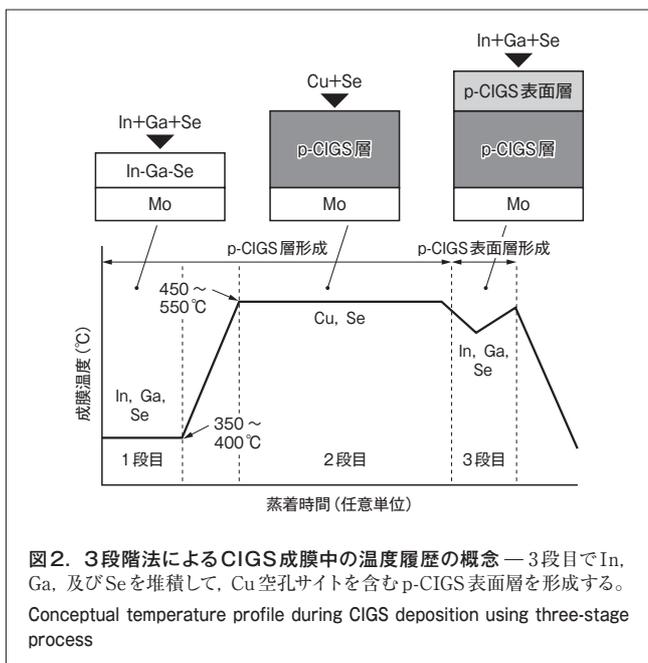
ホモ接合化の最大の技術課題は、CIGS層のn型化である。これまでも、ホモ接合構造の開発例はあるが、高い変換効率を得られていない⁽³⁾。これは、CIGS層へのnドーパント^(注2)の添加が難しいためと考えられる。ここでは、ホモ接合CIGS太陽電池の高効率化に向けた、n型CIGS (以下、n-CIGSと呼ぶ) 層の形成とそれによる高効率実証結果について述べる。

2 CIGSセル作製プロセスと評価手法

ホモ接合CIGS太陽電池は、フッ化マグネシウム (MgF₂) 反射防止膜、ニッケル (Ni)-アルミニウム (Al) 集電極、導電性AZO (Al添加酸化亜鉛 (ZnO)) 層、半絶縁性ZnO層、極薄CdSコンタクト層、n-CIGS層、p-CIGS層、モリブデン (Mo) 裏面電極、及び青板ガラス基板から成る積層構造である (図1(a))。

Mo裏面電極上へのp-CIGS層の成膜は、図2に示す3段階法で行った。3段階法では、成膜初期の1段階目でIn, Ga, 及びSeを蒸着して (In, Ga)₂Se₃膜を形成し、2段階目でCuとSeを供給してCIGSの組成 (Cu:Ga:Se=1:1:2) に近づける。このとき、膜の組成がCIGSの化学量論比に達すると吸熱反応が起きて温度低下が生じるため、このタイミングで、最終3段階目として、再びIn, Ga, 及びSeを供給して (In, Ga) 過剰組成にする。このようにして、p-CIGS層とその上のCu空孔サイトを含むp-CIGS表面層を形成した。

ホモ接合を形成するためのCIGS層表面のn型化は液相ドーピングで行った。液相ドーピングは、nドーパント溶液中にCIGS層を浸漬 (しんせき) して表面をn型化する方法であ



(注2) ドーパントは半導体に添加する微量の不純物のことで、nドーパントはCIGSをn型半導体にする。

る。n型化は、膜内部にnドーパントを拡散し、表面近傍のCu空孔サイトを置換して行う。今回は、nドーパント溶液として二価カドミウム (Cd²⁺) を含むアンモニア溶液を用いた。

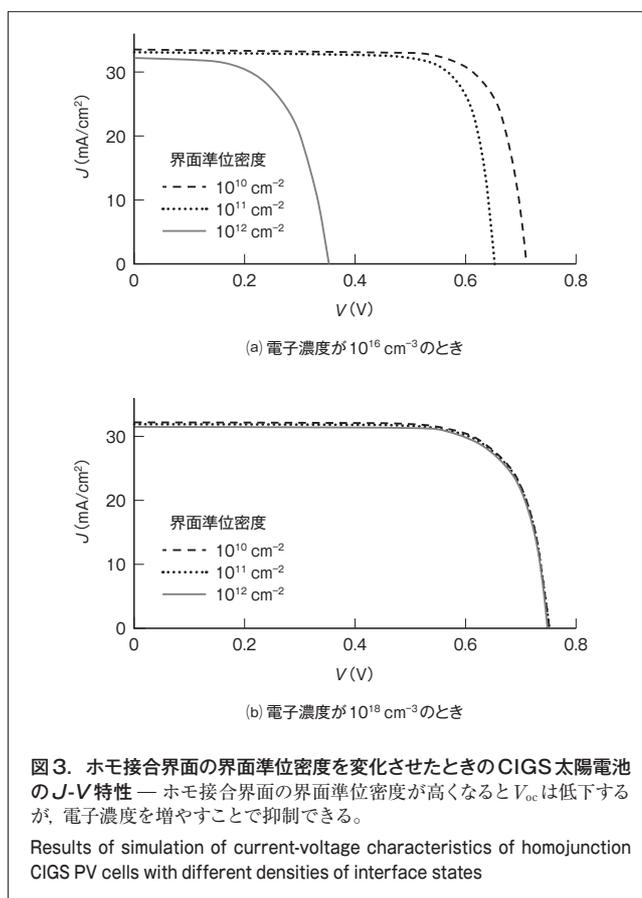
CIGS層全体の膜質は、フォトルミネッセンス (PL) 測定で評価した。再結合中心となる結晶欠陥が少ないCIGS層ほど、PL発光は強くなると推測される。また、p-CIGS表面層中のCdドーパント濃度は、誘導結合プラズマ (ICP: Inductively Coupled Plasma) 発光分析で定量化した。

ホモ接合セルや比較試料のヘテロ接合セルの電流密度-電圧 (*J-V*) 特性は、AM (Air Mass) 1.5の疑似太陽光を照射して測定した。変換効率、開放電圧 *V_{oc}*, 短絡電流密度 *J_{sc}*, 及び曲線因子FF (Fill Factor) は、*J-V*特性から見積もった。

3 デバイスシミュレーションによる接合状態の比較

デバイスシミュレーションにより、ホモ接合構造とヘテロ接合構造のセル特性を比較する。図1に示したように、ヘテロ接合構造では、pn接合界面とCdS/CIGS界面が一致するのに対して、ホモ接合構造では、CIGS層内部にpn接合を形成するため、欠陥の少ないpn接合界面を作れると考えられる。

ヘテロ接合セルの*J-V*特性を計算したところ、CdS/CIGS界面にアクセプタ型の界面準位が存在すると仮定すると、界面



準位密度の増加とともに、 V_{oc} は急激に低下することがわかった。現実のデバイスに当てはめて考えると、ヘテロ接合セルでは V_{oc} が低下しやすいが、これはCdS/CIGS界面にアクセプタ型の欠陥準位が生成するためと思われる。

ホモ接合セルに対して、CdS/CIGS界面の界面準位密度を変化させた場合の $J-V$ 特性の計算結果を図3に示す。ここで、n-CIGS/p-CIGS界面の界面準位密度をゼロ、CdS/n-CIGS界面の捕獲断面積を 10^{-13}cm^2 、及びn-CIGS層の厚さを50 nmとし、n-CIGS層の電子濃度を変化させて計算した。

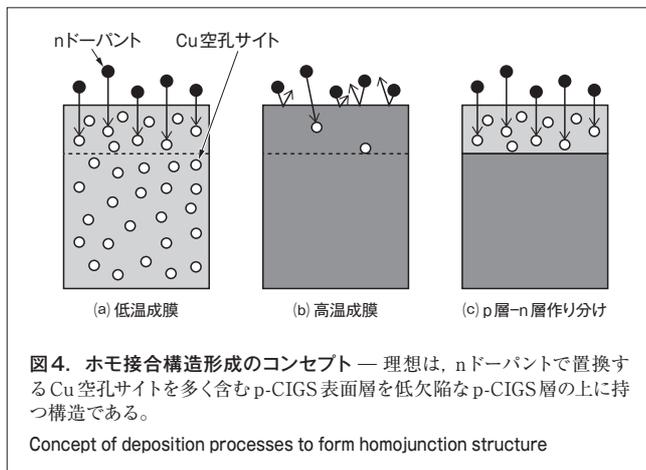
その結果、電子濃度が 10^{16}cm^{-3} の場合、CdS/CIGS界面の界面準位密度の増加とともに V_{oc} (図の $J-V$ 特性曲線が横軸と接する点)は低下するが、電子濃度を 10^{18}cm^{-3} まで高めた場合、界面準位による V_{oc} 低下は起こらず、高効率を示すことがわかった。これはn-CIGS層へ注入した電子がCdS/CIGS界面の界面準位を補償するためと考えられる。

これらのシミュレーション結果から、p-CIGS表面層にnドーパントを高濃度でドーピングしてホモ接合化することが、高効率セル実現のために重要であることがわかった。

4 ホモ接合構造によるCIGS太陽電池の高効率化

高効率なCIGS太陽電池を作製するには、高ドーピングn層を持つ低欠陥なホモ接合構造を形成することが必要である。そこで、CIGS層の結晶欠陥量とドーピングのしやすさの関係から、ホモ接合化に適したCIGS層の膜構造を考察する。

図4(a)に示す低温成膜の場合、バルクのCIGS層は小粒径化して結晶欠陥が増えるが、p-CIGS表面層へのnドーパントの拡散は粒界を介して増すため、PL発光強度は低下するが、nドーパント濃度は増加すると思われる。これに対して、図4(b)に示す高温成膜の場合、バルクは大粒径化して低欠陥化するが、p-CIGS表面層も緻密化してドーピングが難しくなるため、この場合PL発光強度は増えて、nドーパント濃度が低下すると予想される。



このことから、高ドーピングn層を持つ理想的なホモ接合構造を形成するには、図4(c)に示すように、バルクは低欠陥な大粒径とし、p-CIGS表面層はnドーパントが拡散しやすい小粒径なCIGS層とすることが必要と考えられる。すなわち、p層となるバルクと、ドーピング後にn層となるp-CIGS表面層の膜質を作り分けることが、ホモ接合形成のキーであると考えた。

4.1 3段階法によるp-CIGS層の低欠陥化

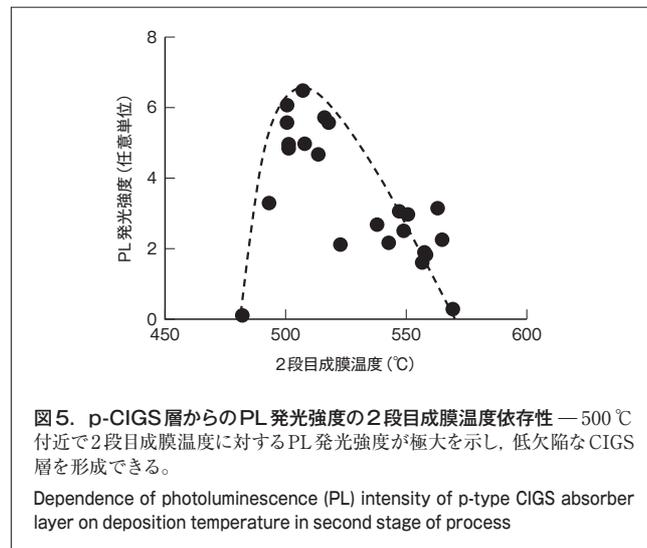
p-CIGS層の結晶欠陥がもっとも低減する成膜温度を特定するために調べた、p-CIGS層のPL発光強度の2段階成膜温度依存性を図5に示す。低温で成膜したp-CIGS層は小粒径であるが、成膜温度上昇とともに粒成長が進み、500℃で膜厚を貫通するほど大粒径化した。更に高温側では粒成長がいつそう進むが、PL発光強度は500℃で極大を示した。これにより、低欠陥なp-CIGS層を形成するには、2段階成膜温度を500℃に調整すればよいことがわかった。

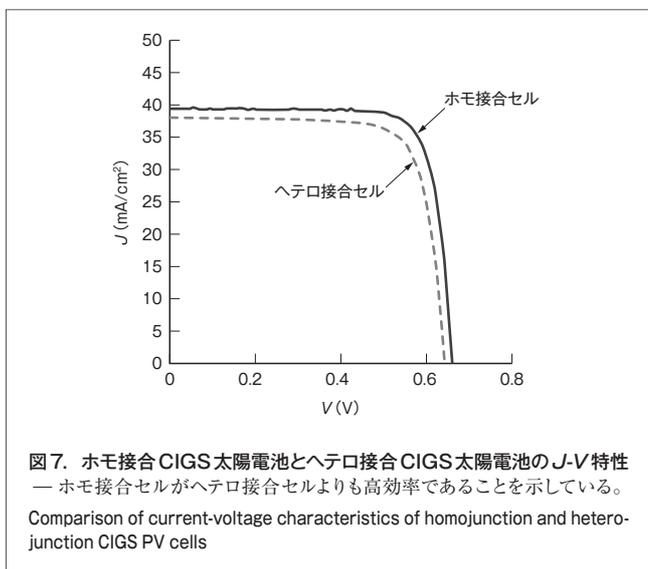
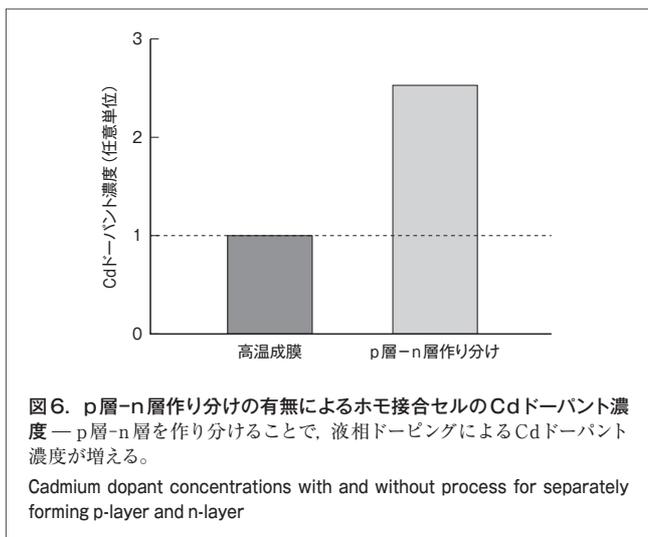
ここで、500℃以上でPL発光強度が低下するのは、再結合中心を形成する不純物元素がガラス基板からCIGS層に拡散することが原因と思われる。

4.2 p層-n層作り分けによるn-CIGS層の高ドーピング化

ホモ接合セルの作製において、CIGS層の2段階を500℃で成膜した後、p層となるバルクと、ドーピング後にn層となるp-CIGS表面層の膜質を作り分けた。ホモ接合セルにおけるn-CIGS層のCdドーパント濃度に関して、p層とn層の膜質を作り分けたセル(図4(c))と、これまでどおりに高温成膜したセル(図4(b))を比較した結果を図6に示す。

図に示すように、p層とn層の膜質を作り分けたホモ接合セルのCdドーパント濃度は、従来の高温成膜のセルと比較して2.5倍に増えており、高ドーピングが可能になった。一方、断面透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した結果、作り分けしたセルでは、p層は大粒径化し、表面の高ドーピングn層は小粒径





であることを確認した。

また新たな知見として、高ドーピングn層を形成したホモ接合セルは、nドーピング後のPL発光強度がドーピング前と比べて1.4倍に増大することを見いだした。高密度のCu空孔サイトが同じく高密度のCd²⁺で置換されることで再結合中心が減少したためと思われる。すなわち、作り分け時点では多数の結晶欠陥を含むp-CIGS表面層についても、高ドーピング化により低欠陥化することがわかった。

高ドーピングn層を持つホモ接合セルの特性を、pn接合部以外では同一構造のヘテロ接合セルの特性と比較して図7及び表1に示す。このホモ接合セルの変換効率は20.7%まで向上し、ヘテロ接合セルの18.8%を2ポイント上回った。

3章で述べたシミュレーションと4章で述べた実験の結果より、高ドーピングn層を持つホモ接合構造は、pn接合界面に結晶欠陥を持つヘテロ接合構造に比べて高効率なセル特性を示すことを実証できた。

表1. ホモ接合CIGS太陽電池とヘテロ接合CIGS太陽電池のセル特性
Cell parameters of homojunction and heterojunction CIGS PV cells

特性	ホモ接合セル	ヘテロ接合セル
J_{sc} (mA/cm ²)	39.4	38.1
V_{oc} (mV)	660	642
FF (%)	79.4	76.7
変換効率 (%)	20.7	18.8

5 あとがき

発電コスト低減のキーデバイスであるホモ接合型CIGS太陽電池の実現に向けて、高品質で低欠陥なp-CIGS層の表面に高ドーピングn層を形成する独自の薄膜形成技術に取り組み、現在市場でもっとも普及している多結晶Si太陽電池の最高効率20.8%に匹敵する効率20.7%を実現した⁽⁴⁾。

今後は、ホモ接合技術を基盤技術として適用した、更に革新的なタンデム型太陽電池の実現を目指す。タンデム型太陽電池は、短波長光と長波長光でそれぞれ効率よく発電する2種類の太陽電池を積層した、Si太陽電池の効率限界25%を超える高効率が可能で次世代太陽電池である。

太陽光発電のいっそうの高効率化と発電コスト低減に向けて、当社の持つ半導体デバイス技術を生かしてホモ接合技術を確認し、タンデム型への展開を図る。

文献

- (1) Chirila, A. et al. Potassium-induced surface modification of Cu(In,Ga)Se₂ thin films for high-efficiency solar cells. *Nature Mater.* **12**, 2013, p.1107 - 1111.
- (2) Jackson, P. et al. Properties of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with new record efficiencies up to 21.7%. *Phys. Status Solidi RRL.* **9**, 1, 2015, p.28 - 31.
- (3) Ramanathan, K. et al. Surface treatment of CuInGaSe₂ thin films and its effect on the photovoltaic properties of solar cells. *J. Phys. & Chem. Solids.* **64**, 9-10, 2003, p.1495 - 1498.
- (4) Green, M. A. et al. Solar cell efficiency tables (version 46). *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **23**, 7, 2015, p.805 - 812.



中川 直之 NAKAGAWA Naoyuki, D.Eng.

研究開発統括部 研究開発センター 機能材料ラボラトリー主任研究員、博士(工学)。高効率化合物薄膜太陽電池の研究・開発に従事。応用物理学会会員。

Functional Materials Lab.



山本 和重 YAMAMOTO Kazushige

研究開発統括部 研究開発センター 機能材料ラボラトリー研究主幹。高効率化合物薄膜太陽電池の研究・開発に従事。応用物理学会会員。

Functional Materials Lab.