

[16017]

Earth Abundance 材料系太陽電池の放射線劣化機構の解明 Impacts of electron and proton irradiation properties for Earth Abundance semiconductors

杉山睦^{#A)}, 片桐裕則^{B)},
Mutsumi Sugiyama ^{#A)}, Hironori Katagiri ^{B)}
^{A)} Tokyo University of Science
^{B)} Nagaoka National College of Technology

Abstract

The effects of proton- or electron- irradiation on the solar cell properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) solar cells were investigated. The normalized solar cell performance improved when fluence values were less than 10^{12} cm^{-2} for proton irradiation or 10^{14} cm^{-2} for electron irradiation, which can be attributed to the soaking effect of particle bombardment. Then, the normalized efficiency of CZTS solar cells decreased when fluence was greater than 10^{12} cm^{-2} for proton irradiation or $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ for electron irradiation. The CZTS solar cell performance strongly depends on the PL intensity, and the 1.2 eV PL peak intensity tended to decrease with increasing irradiation fluence, possibly because of the reduced number of Cu_{Zn} defects. This study partially clarifies the degradation mechanism of CZTS solar cells and constitutes the first step towards not only commercial use on the ground but also for space applications. A further in-depth investigation is needed to reveal the degradation region and mechanisms in CZTS solar cells.

Keyword: CZTS, solar cells, degradation properties

1. はじめに

近年、次世代太陽電池としてレアメタルフリーで安価な材料を用いる Earth-abundant 系薄膜太陽電池が注目を集め、研究が盛んに行われている。その中でも、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)太陽電池は、光吸収層のバンドギャップが太陽電池に適した 1.4~1.6 eV を有している。しかし CZTS 太陽電池の変換効率は他の太陽電池材料のそれと比べて未だ低いのが現状である^[1-3]。この原因として、CZTS 太陽電池及の欠陥物性について未だ未解明な点が多いことが挙げられる。その中でも特に、長期安定性・耐久性の指標となるような劣化・環境耐性の報告は少ない。本研究では、CZTS 太陽電池の変換効率低下の原因を解明し、長期信頼性の向上を目指す第一歩として、CZTS 太陽電池に陽子線・電子線を照射し、太陽電池特性に与える影響について評価した。

2. 実験方法

CZTS 太陽電池は SLG/Mo 基板上にスパッタ・硫化法で成長した CZTS 薄膜の上に CdS および ZnO:Al を堆積し作製した^[4]。得られた CZTS 薄膜及び太陽電池に対し、陽子線を、照射エネルギーを 380 keV、照射量を $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ から $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ まで、また、電子線を、照射エネルギーを 2 MeV、照射量を $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ から $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ まで変化さ

せ照射した。いずれの場合も、太陽電池の表面から裏面まで陽子線・電子線が貫通するよう、照射エネルギーを調整した。照射前後の試料に対し、太陽電池の発電特性を調査した。

3. 結果及び考察

CZTS 太陽電池の陽子線照射量に対する開放電圧 V_{oc} 、短絡電流密度 J_{sc} 、発電効率 η の照射前後における変化の割合を規格化して Fig.1 に示す。いずれのパラメータも、 $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 程度をしきい値として、それ以上の陽子線を照射すると劣化した。これまでの我々の研究結果より、CZTS 太陽電池を構成する Mo 裏面電極、CdS バッファ層、ZnO:Al 層は、この程度の照射量では電気特性・光学特性が変化しないことを確認している^[5]。従って、本結果は、光吸収層である CZTS 層が陽子線照射によって劣化したと言える。また、この傾向やしきい値は、耐放射線耐性を有し、次世代宇宙太陽電池材料として期待されている Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS)太陽電池のそれとよく似ている^[6]。一般に、CIGS や CZTS などカルコゲナイド系太陽電池は、構成元素の Cu が放射線照射によって弾き出されやすい事が知られている^[6]。今回の結果は、CZTS の構成元素のうち、Cu 原子が弾き出され、フレンケル型の欠陥が形成したた

[16017]

めだと考えられる。低温フォトルミネッセンス (PL)測定を行うと、1.2eV 程度に発光ピークを持つ、Zn サイトに存在する Cu 原子(Cu_{Zn})に起因する PL ピーク強度が小さくなった。 Cu_{Zn} は p 型 CZTS のキャリア(アクセプタ)起源の一つであることから、放射線照射によって CZTS 太陽電池の CZTS 層から劣化がはじまり、 Cu_{Zn} 欠陥密度が減少して pn 接合界面付近のキャリア密度が小さくなったことで、 V_{oc} が小さくなり、高抵抗になることで J_{sc} が小さくなり、結果として η もそれら

と同じ傾向を示したものと推測される。

次に、CZTS 太陽電池の電子線照射量に対する開放電圧 V_{oc} 、短絡電流密度 J_{sc} 、発電効率 η の照射前後における変化の割合を規格化して Fig.2 に示す。 V_{oc} は $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ までの照射量では、劣化することはなかった。一方、 J_{sc} および η は $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 程度のフルエンスをしきい値として、それ以上の電子線を照射すると劣化した。これまでの我々の研究結果より、CZTS 太陽電池を構成する Mo 裏面電極、CdS バッファ層、ZnO:Al 層

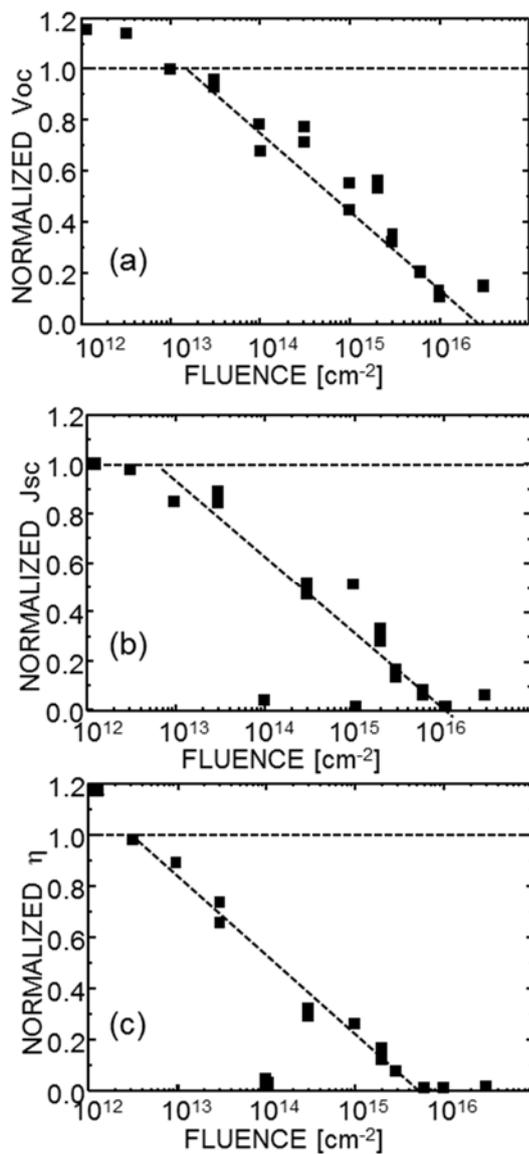


Fig.1. Normalized (a) V_{oc} , (b) J_{sc} , and (c) η values of proton-irradiated CZTS solar cells as a function of irradiation fluence.

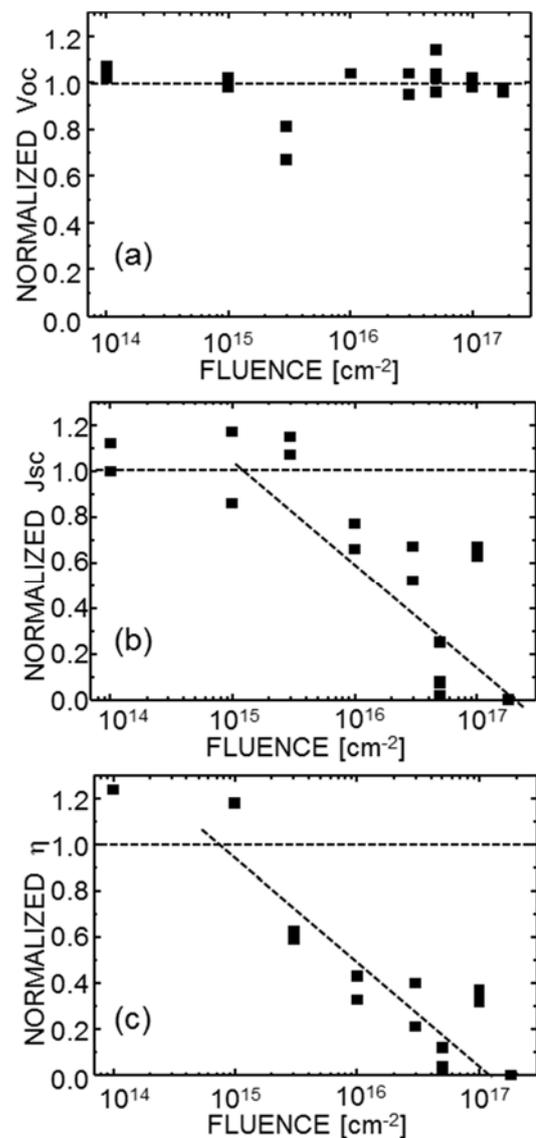


Fig.2. Normalized (a) V_{oc} , (b) J_{sc} , and (c) η values of electron-irradiated CZTS solar cells as a function of irradiation fluence.

[16017]

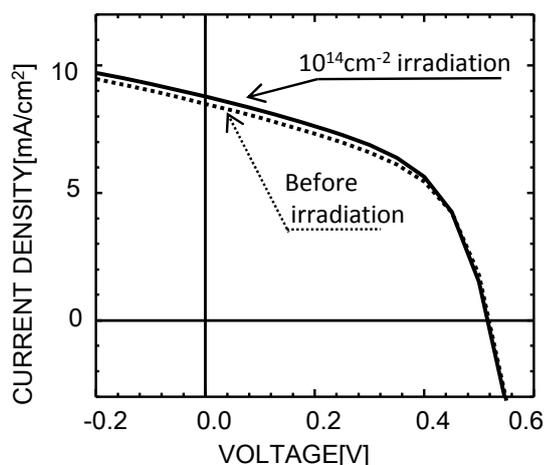


Fig.3. Representative JV curves of CZTS solar cells before/after electron irradiation.

は、この程度の照射量では電気特性・光学特性が変化しないことを確認している^[7]ことから、電子線照射に対しても、まずは CZTS 層から劣化が始まることがわかった。この理由は、陽子線照射同様、CZTS 層中の Zn_{Cu} 系欠陥^[8]密度が減少したためと思われる。また、この傾向・しきい値は、CIGS 太陽電池のそれとよく似ており^[7]、類似する条件で照射した Si 系太陽電池のそれよりも、10-100 倍程度耐性があることが分かる^[9]。

Fig3 に、電子線照射前と、 $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ の電子線照射後の電流密度-電圧特性を示す。照射前後で V_{oc} に変化は無いが、 J_{sc} が若干大きくなった。実際、Fig.1 および 2 を見ても、少ない照射量のときは、若干 J_{sc} と η が若干大きくなっていることがわかる。CZTS 太陽電池などカルコゲナイド系太陽電池は、電池作製後に光や熱を照射すると、その発電効率が向上することが知られている^[1-3]。本結果により、更なる詳細な実験が必要ではあるものの、CZTS 太陽電池に対し僅かな放射線を照射すると、電池内の欠陥が減少することで発電効率が向上する「放射線ソーキング効果」を有することが示唆された。

4. 結論

陽子線・電子線照射した CZTS 太陽電池の太陽電池発電特性について実験した。CZTS 貸与電池は、 10^{12}cm^{-2} 程度の陽子線・ 10^{15}cm^{-2} 程度の電子線

までの耐性があり、Si 系太陽電池のそれより 10-100 倍程度の放射線耐性があることがわかった。また、僅かな照射量の陽子線・電子線を照射すると、太陽電池の効率(とりわけ J_{sc})が「放射線ソーキング効果」により若干向上することが分かった。今後、更なる放射線特性を調査することにより、CZTS 太陽電池の宇宙空間での実用化や、放射線を用いた太陽電池の高効率化製造プロセスの提案などが期待できる。

参考文献

- [1] H. Katagiri, K. Jimbo, W. S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki, and A. Takeuchi, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2455.
- [2] L. Grenet, P. Grondin, K. Coumert, N. Karst, F. Emieux, F. Roux, R. Fillon, G. Altamura, H. Fournier, P. Faucherand, and S. Perraud, *Thin Solid Films* 564 (2014) 375.
- [3] C. J. Hages, J. Moore, S. Dongaonkar, M. Alam, M. Lundstrom, and R. Agrawal, *Proceedings of IEEE 38th Photovoltaic Specialists Conference*, (2012) 002658.
- [4] H. Katagiri, *Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin Film Solar Cells*, ed. K. Ito, (Wiley, UK, 2015) pp. 183-202.
- [5] Y. Hirose, M. Warasawa, I. Tsunoda, K. Takakura, and M. Sugiyama, *Jpn J. Appl. Phys.* 51 (2012) 111802.
- [6] S. Kawakita, M. Imaizumi, S. Ishizuka, S. Niki, S. Okuda, and H. Kusawake, *Thin Solid Films* 535 (2013) 353.
- [7] Y. Hirose, M. Warasawa, K. Takakura, S. Kimura, and S. F. Chichibu, H. Ohyama, M. Sugiyama, *Thin Solid Films* 519 (2011) 7321.
- [8] M. Grossberg, P. Salu, J. Raudoja, and J. Krustok, *J. Photonics Energy* 3 (2013) 030599.
- [9] M. Yamaguchi, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 68 (2001) 31.