

[17016]

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)}
Mutsumi Sugiyama^{#,A)}
^{A)} Tokyo University of Science

Abstract

Nickel oxide (NiO) has been investigated for the p-type layer of visible-light transparent solar cells, because the bandgap of NiO is 4.0 eV. The solar cells properties of electron-irradiated NiO/ZnO “visible-light transparent” solar cells are investigated. The normalized efficiency of NiO-related solar cells decreased when fluence was greater than $\sim 10^{15}$ cm^{-2} for electron irradiation. This tendency is quantitatively the same as that of Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) and Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) solar cells, and better than that of Si solar cells. One of the origins of degradation may be due to the formation of deep defects and non-radiative recombination centers in the NiO layer. These results indicate that the NiO-related solar cells show excellent tolerance of electron radiation, similar to a CIGS and CZTS solar cell. This study partially clarifies the degradation mechanism of NiO-related 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 NiO-related solar cells.

Keyword: NiO, ZnO, solar cells, degradation properties

1. はじめに

一般に酸化物半導体は、大きなバンドギャップを有するため透明に見えるが、n 型導電性しか得られないため pn 接合デバイスへの応用には制限があった。一方、酸化ニッケル(NiO)は p 型導電性を有する半導体であり、近年透明デバイスへの応用が期待されている。これまで我々は、NiO 薄膜に関する光学特性(とりわけ非輻射性欠陥・固有点欠陥)や電気特性(キャリアの振る舞い)に関する理学的な研究と並行して、p 型 NiO と酸化亜鉛(ZnO)等の n 型透明酸化物半導体と組み合わせることによって、透明な pn 接合作製をベースとした可視光透過型太陽電池の研究を汎用性が高く工業的に利点の多い RF スパッタ法を用いて行ってきた^[1-3]。

近年、シリコンや GaAs 系多接合型太陽電池の次世代型太陽電池の一つとして、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。我々はこれまで、Cu(In,Ga)Se₂(CIGS)や Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) 太陽電池など、薄膜多結晶を光吸収層に有する太陽電池の電子線・陽子線照射特性を調査してきた^[4-7]。一方、NiO 系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数桁低いのが現状である^[1-3]。この原因として、NiO 系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、NiO 系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、NiO 系太陽電池に陽子線・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。

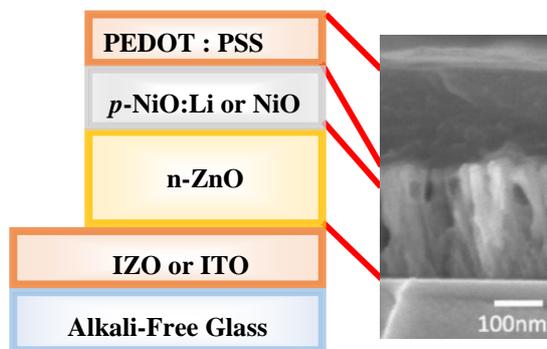


Fig. 1 Typical NiO-related Solar cell structure and cross-sectional SEM image.

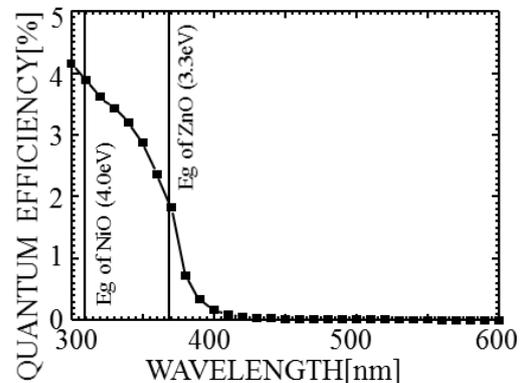


Fig. 2 Typical EQE spectrum of NiO-related visible-light transparent solar cell.

[17016]

2. 実験方法

アルカリフリーガラス基板上に、IZO もしくは ITO の裏面電極、n 型 ZnO 層、p 型 Li 添加もしくは無添加 NiO 層の順に RF リアクティブスパッタ法で堆積し、スピンコート法にて PEDOT:PSS を堆積して Fig.1 のような太陽電池を作製した^[1-3]。典型的な NiO 太陽電池の外部量子効率特性を Fig.2 に示す。紫外線のみ吸収し発電に寄与し、可視光はほぼ光吸収しない(透過している)ことを確認した。

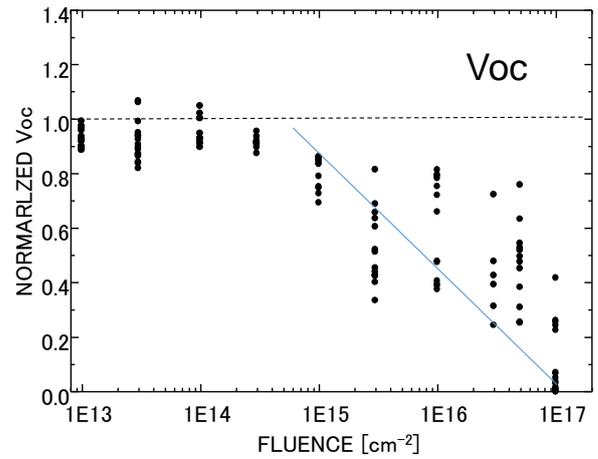
得られた NiO 系太陽電池に対し電子線照射した。照射の条件は、エネルギーを 2 MeV、照射量を $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ から $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ まで変化させた。いずれの場合も、太陽電池の表面から裏面まで電子線が貫通するよう、照射エネルギーを調整した。照射前後の試料に対し、AM1.5 光照射下での太陽電池の発電特性を調査した。

3. 結果及び考察

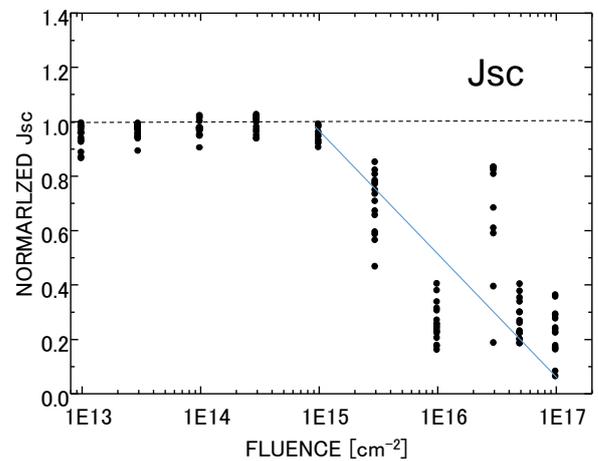
NiO 系太陽電池の電子線照射量に対する(a)開放電圧 V_{oc} 、(b)短絡電流密度 J_{sc} 、(c)Fill Factor(FF)、および(d)発電効率 η の照射前後における変化の割合を規格化して Fig.3 に示す。いずれのパラメータも、 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 程度をしきい値として、それ以上の電子線を照射すると劣化した。これまでの我々の研究結果より、NiO 太陽電池を構成する ITO もしくは IZO の裏面電極および n 型 ZnO 層は、この程度の照射量では電気特性・光学特性が変化しないことを確認している^[4-7]。従って、本結果は、光吸収層である p 型 NiO 層が電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、次世代宇宙用太陽電池材料として期待されている CIGS や CZTS 太陽電池のそれとよく似ており^[4-7]、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^[8]。一般に、p 型 NiO のキャリア源は、内因性欠陥の一つである Ni 空孔である^[9]。今回の結果は、電子線照射によって、NiO 薄膜中の点欠陥量が増加することで非輻射系の欠陥が増加し、生成したキャリアが再結合してしまったか、正孔密度が増加し、空乏層幅が変化して太陽電池特性に影響したものと推測される。

4. 結論

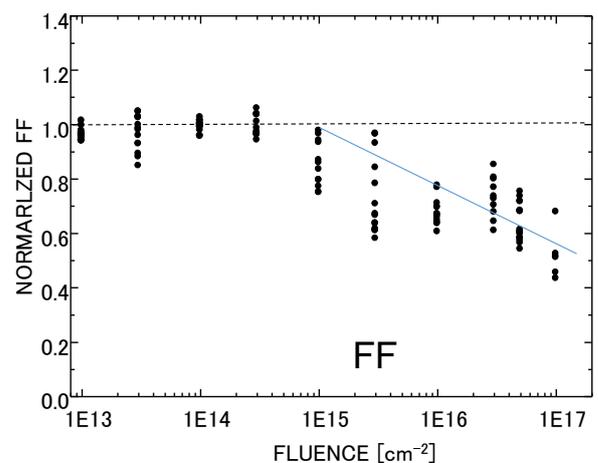
電子線を照射した NiO 系可視光透過型透明太陽電池の、発電特性について実験した。NiO 系太陽電池は、 10^{15} cm^{-2} 程度の電子線までの耐性があり、Si 系太陽電池のそれより 10-100 倍程度の放射線耐性があることがわかった。今後、更なる放射線特性を調査することにより、NiO 太陽電池の宇宙空間での実用化や、放射線を用いた太陽電池の高効率化製造プロセスの提案などが期待できる。



(a)



(b)



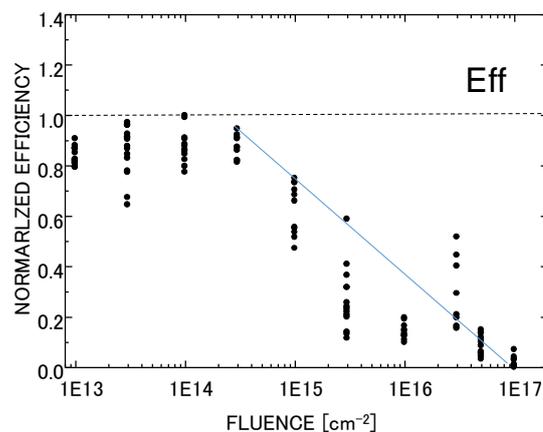
(c)

Fig.3. Normalized (a) V_{oc} , (b) J_{sc} , and (c) FF values of electron-irradiated NiO-related solar cells as a function of irradiation fluence.

[17016]

参考文献

- [1] M. Warasawa, Y. Watanabe, J. Ishida, Y. Murata, S. F. Chichibu, and M. Sugiyama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 52 (2013) 021102.
- [2] D. Kawade, S. F. Chichibu, and M. Sugiyama, *J. Appl. Phys.* 116, 163108 (2014).
- [3] Y. Ohteki and M. Sugiyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* in press (2018).
- [4] M. Sugiyama, T. Yasuniwa, H. Nakanishi, S. F. Chichibu, S. Kimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 49 (2010) 042302.
- [5] Y. Hirose, M. Warasawa, K. Takakura, S. Kimura, and S. F. Chichibu, H. Ohya, M. Sugiyama, *Thin Solid Films* 519 (2011) 7321.
- [6] Y. Hirose, M. Warasawa, I. Tsunoda, K. Takakura, and M. Sugiyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* 51 (2012) 111802.
- [7] M. Sugiyama, S. Aihara, Y. Shimamune, and H. Katagiri, *Thin Solid Films*, 642 (2017) 311.
- [8] M. Yamaguchi, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 68 (2001) 31.
- [9] S. Lany, J. O-Guillén, and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, 75 (2007) 241203.



(d)

Fig. 3(continuous). Normalized (d) efficiency values of electron-irradiated NiO-related solar cells as a function of irradiation fluence.