

[18013]

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

The solar cells properties of proton-irradiated NiO/ZnO “visible-light transparent” solar cells are investigated. The normalized efficiency of NiO/ZnO-related solar cells did not decreased when fluence was greater than $\sim 10^{15}$ cm⁻² for proton irradiation. This tendency is quantitatively the better than that of Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS), Cu₂ZnSnS₄ (CZTS), and Si solar cells. One of the origins of low degradation may be due to the total carrier concentration of ZnO photoabsorbing layer that did not change during irradiation. These results indicate that the NiO/ZnO-related solar cells show excellent tolerance of proton radiation. This study partially clarifies the degradation mechanism of NiO/ZnO-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/ZnO-related solar cells.

Keyword: NiO, ZnO, solar cells, degradation properties

1. はじめに

IoT(Internet of Things)により、様々なモノがインターネット接続して相互情報交換・制御する時代になり、情報社会インフラは次のステージに向かいつつある。これら各種製品の IoT 化のためには、電源やセンサなどの付加が不可欠である。少量の情報を近距離無線通信するためには、少しの電力で事足りるため、交換・メンテナンス不要で半永久的に給電可能な太陽電池と IoT デバイスとの相性はとても良い。しかし、Si をはじめ従来の太陽電池は可視光線を吸収し電力に変換するため黒色であり、IoT デバイスのデザインを損ねてしまう欠点があった。そこで、可視光線を透過し赤外あるいは紫外線のみ吸収し電力に変換する「透明な太陽電池」の開発が近年盛んである^[1-3]。一般に有機物を用いた赤外線を吸収するタイプの透明太陽電池は、原理的に得られる電圧が小さいのがネックである一方、無機半導体を用いた紫外線のみを吸収するタイプの透明太陽電池は、材料の組み合わせによっては従来の太陽電池よりも大きな電圧を得られるため、実用化に向け期待されている。

紫外線を吸収させる(大きなバンドギャップを有する)半導体として、金属を酸化させることで得られる酸化物半導体を用いることが一般的である。とりわけ、酸化ニッケル (NiO) は、無添加でも内因性欠陥により p 型の導電性を有することから、これまで実用化されていた酸化亜鉛(ZnO)や酸化インジウム(ITO)など n 型半導体と組み合わせることで、透明 pn 接合を形成させることができる^[1-3]。更に、透明なセンサ・透明なトランジスタなどの上に積層させることで、透明なワンチップで IoT に関する全ての仕事をこなす「IoT 向けインテリジェント透明デバイス」を構築することができる^[4]。

近年、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^[5-8]。本研究グループは、これまで人工衛星や宇宙ステーションで使われてきた、Si 系および III-V 系太陽電池とは一線を画する「軽量・安価で見えない太陽電池」の開発を進めてきた^[1-3]。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 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おり、昨年度(平成 29 年)は、NiO/ZnO 系太陽電池の電子線照射に対する劣化特性を調査した。本年度(平成 30 年度)の研究では、陽子線照射時の NiO/ZnO 系太陽電池の変換効率低下の原因を解明し、IoT デバイス用電源として、長期信頼性の向上を目指す指針を得ることとした。

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、総膜厚 2 μ m 程度の薄膜太陽電池を作製した^[1-3]。外部量子効率評価により、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/ZnO 系太陽電池に対し陽子線照射した。照射の条件は、エネルギーを 380keV、照射量を

[18013]

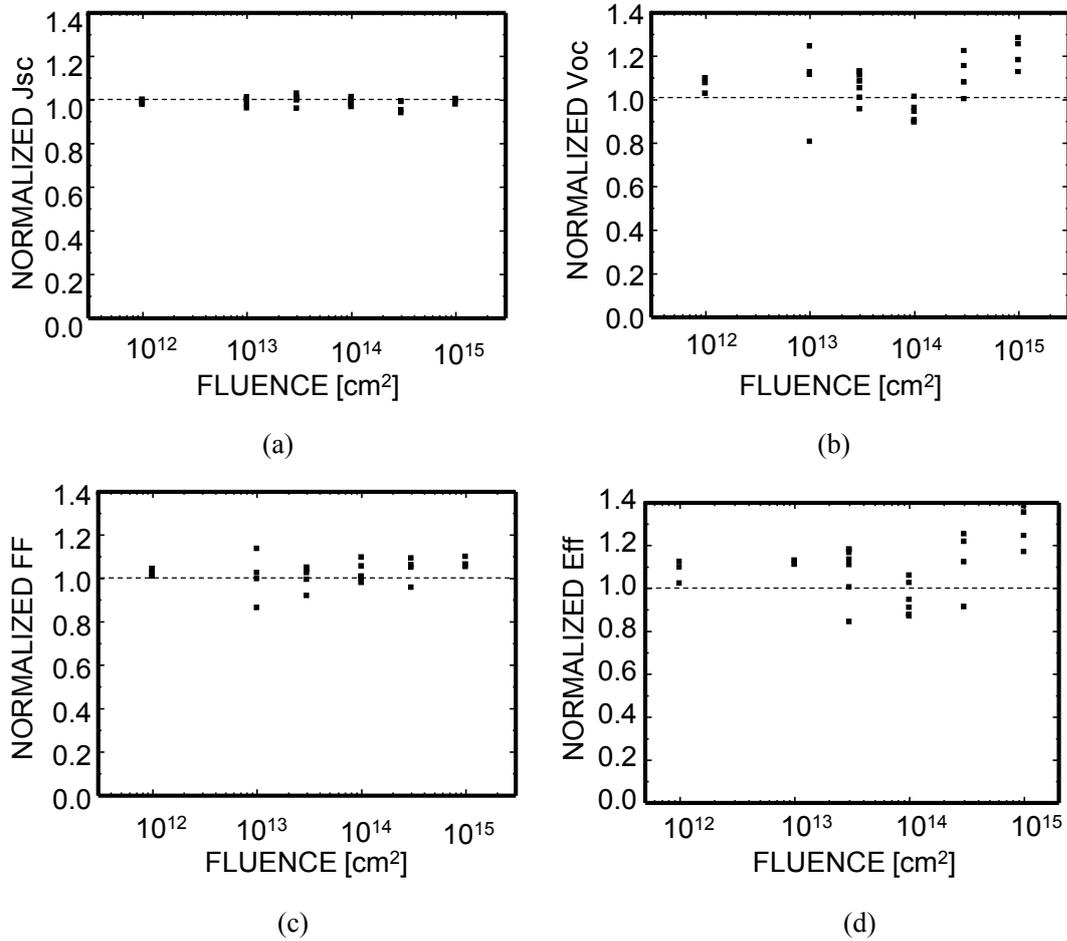


Figure 1. Normalized (a) open circuit voltage (V_{oc}), (b) short circuit current density (J_{sc}), (c) fill factor (FF), and (d) conversion efficiency (η) values of proton-irradiated NiO/ZnO-related solar cells as a function of irradiation fluence.

1×10¹² cm² から 1×10¹⁵ cm² 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プロトンが貫通するよう、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

Figure 1 に NiO/ZnO 系太陽電池の(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 の陽子線照射前後における変化の割合を規格化して示す。1×10¹⁵ cm² までの照射量で太陽電池特性の低下は確認されなかった。現在の宇宙用太陽電池の主流である単結晶シリコンや単結晶化合物 (GaAs 系)の太陽電池は 1×10¹¹ cm² の照射量で変換効率が低下しており⁹⁾、NiO/ZnO 系可視光透過型太陽電池は優れた陽子線耐性を有することが分かった。この理由を調査するために、この太陽電池の光吸収層である ZnO 層における陽子線照射量に対するキャ

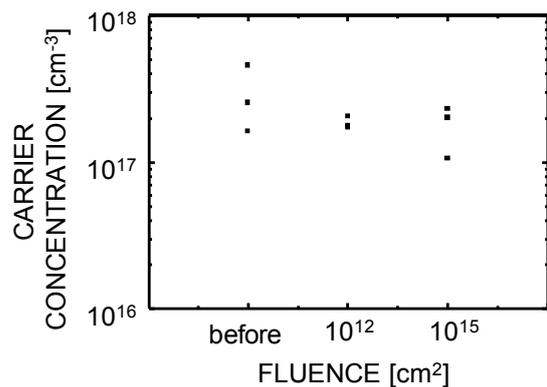


Figure 2. Carrier concentration of proton-irradiated ZnO photoabsorbing layer of NiO/ZnO solar cells as a function of irradiation fluence.

リア密度の変化を Figure 2 に示す。1×10¹⁵ cm² までの照射量でのキャリア密度の大幅な変化は確認されなかった。一般的に放射線による太陽電池特性の低下は、キャリア密度が減少することによる拡散電位の低下や直列抵抗の増加が要因として考えられてい

[18013]

る。NiO/ZnO 系太陽電池では、光吸収層のキャリア密度が減少しなかったため太陽電池特性が低下しなかったと推測される。その要因として、原子間の結合が強固なワイドバンドギャップ半導体を用いて太陽電池を作製した事と、NiO・ZnO いずれも原子空孔が多数存在するショットキー欠陥をキャリア源とした半導体であり^[10]、陽子線により弾き飛ばされた原子が他の原子空孔に入ったため、全体の欠陥数の変化が小さくなり、キャリア密度が減少しなかった事が主な原因だと推測される。このように、材料の放射線照射などによる欠陥の形成メカニズムを理解して、太陽電池の製品設計にフィードバックさせることにより、よりタフで壊れにくい太陽電池を実現することができる。

4. 結論

陽子線を照射した NiO/ZnO 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/ZnO 系太陽電池は、 10^{15}cm^{-2} 程度の陽子線までの耐性があり、Si 系太陽電池のそれより数百倍程度の放射線耐性があることがわかった。今後、フレキシブル基板上に作製した NiO/ZnO 太陽電池の、湾曲や放射線照射・熱サイクルなどに対する総合的な劣化特性を調査することにより、NiO/ZnO 太陽電池の宇宙空間での実用化提案などが期待できる。

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 (2014) 163108.
- [3] Y. Ohteki and M. Sugiyama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 57 (2018) 071101.
- [4] R. Tanuma and M. Sugiyama, *Physica Status Solidi A*, 216 (2019) 1800749.
- [5] M. Sugiyama, T. Yasuniwa, H. Nakanishi, S. F. Chichibu, S. Kimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 49 (2010) 042302.
- [6] Y. Hirose, M. Warasawa, K. Takakura, S. Kimura, and S. F. Chichibu, H. Ohyama, M. Sugiyama, *Thin Solid Films* 519 (2011) 7321.
- [7] Y. Hirose, M. Warasawa, I. Tsunoda, K. Takakura, and M. Sugiyama, *Jpn J. Appl. Phys.* 51 (2012) 111802.
- [8] M. Sugiyama, S. Aihara, Y. Shimamune, and H. Katagiri, *Thin Solid Films*, 642 (2017) 311.
- [9] M. Yamaguchi, S. J. Taylor, M-J. Yang, S. Matsuda, O. Kawasaki, and T. Hisamatsu, *J. Appl. Phys.*, 80 (1996) 4916.
- [10] S. Lany, J. O-Guillén, and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, 75 (2007) 241203.