

[19016]

フレキシブル基板上に作製した化合物太陽電池の放射線特性解明

Impacts of electron and proton irradiation properties for solar cells using flexible substrate

杉山 睦^{#A)}, 屋代 貴彦^{A)}, Lin Tzu-Ying^{A)}, Ishwor Khatri^{A)}
Mutsumi Sugiyama^{#A)}, Takahiko Yashiro^{A)}, Lin Tzu-Ying^{A)}, Ishwor Khatri^{A)}

^{A)} Tokyo University of Science

Abstract

The solar cells properties of electron- and proton-irradiated CIGS solar cells are investigated. In this work, we applied Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to examine irradiated CIGS solar cells. The interface and bulk status both can be reflected by EIS, therefore, we are able to identify how the radiation affects CIGS solar cells. The shape of Nyquist plot measured by EIS was dramatically changed before/after electron- or proton-irradiation. These results reflect that the carrier concentration and the number of contained interfacial damages were changed by irradiation for entire of CIGS solar cells. This study partially clarifies the degradation mechanism of CIGS-related solar cells and constitutes the first step towards not only commercial use on IoT devices but also for space applications. A further in-depth investigation is needed to reveal the degradation region and mechanisms in CIGS-related solar cells.

Keyword: CIGS, 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。また、フレキシブル基板上に作製された太陽電池は、太陽電池の IoT 向け応用用途を広げることにつながるが、現在は発電効率の低いアモルファスシリコン系太陽電池しか普及していない。

銅(Cu)、インジウム(In)、ガリウム(Ga)、セレン(Se)から構成される Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS)太陽電池は、フレキシブル基板上に作製可能で、高い変換効率と放射線耐性を有するため、次世代の IoT 向けや宇宙用太陽電池として期待されている^[1-4]。一方で、各種欠陥が CIGS 太陽電池に与える影響は未解明な点が多く、劣化メカニズムの解明が重要である。CIGS 太陽電池の評価方法は pn 界面の評価方法が多く存在するが、放射線の影響は pn 界面以外にも影響を及ぼす。そこで我々は、劣化の手法として電子線・陽子線を CIGS 太陽電池に照射し、照射前後の電気特性の変化を調査した。とりわけ、電気化学インピーダンス法(EIS)を CIGS 太陽電池に応用することで、一度の測定で CIGS 太陽電池の多数の界面やバルクの状態が定量的に判断可能である。本研究では放射線による CIGS 太陽電池の劣化メカニズムの検討のために EIS を用いて評価した。

2. 実験方法

Mo/ソーダライムガラス(SLG)基板上に CIGS 層を MBE 装置により 3 段階法で成膜し、Al/Ni/ZnO:Al/ZnO/CdS/CIGS/Mo/SLG 構造の CIGS 太陽電池を作製した。使用した CIGS 太陽電池は反射防止膜(AR

coating)を施したものの、アルカリ金属添加である CsF を CIGS 層作成後に堆積し、熱処理(CsF-PDT)を施したものの、未処理の as-depo. の三種類を用いた。

作製した太陽電池に対して、陽子線照射を行いその前後で電流密度-電圧(J-V)測定及び EIS での測定を行った。電子線照射実験では加速エネルギー 2 MeV、照射量は $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ から $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ とした。陽子線照射実験では、エネルギーを 380 keV、照射量を $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ から $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 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

3.1 電子線照射が CIGS 太陽電池特性に与える影響

Figure 1 に、CIGS 太陽電池の各電子線照射量に対する照射試験前後の太陽電池特性の変化割合を示す。AR coating を施した CIGS 太陽電池の電子線照射による電気特性の変化は as-depo. より電気特性が減少しにくいことがわかる。この要因は CIGS 太陽電池の窓層の上に積層した MgF_2 層が電子線を防ぐ緩衝層として働いたことが考えられる。

また CsF-PDT の有無は短絡電流密度(J_{sc})に対して電子線照射試験の影響がほとんどない。一方で、開放電圧(V_{oc})は CsF-PDT を施した方が電子線照射量 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 以上での変化が大きい。本実験では、電子線照射量 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 以下の CIGS 太陽電池は、成膜条件に関わらず変換効率が増加したセルを多く確認した。電子線を照射することで CIGS 薄膜のキャリア源となる V_{cu} が形成し、キャリア密度が増加したことや、CIGS 太陽電池で報告されているヒートライトソーキング効果と同様に、電子線が照射されることで Cs イオンや Na イオンが活性化し、CdS/CIGS 界面付近の再結合中心やトラップ準位を不活性化させ

[19016]

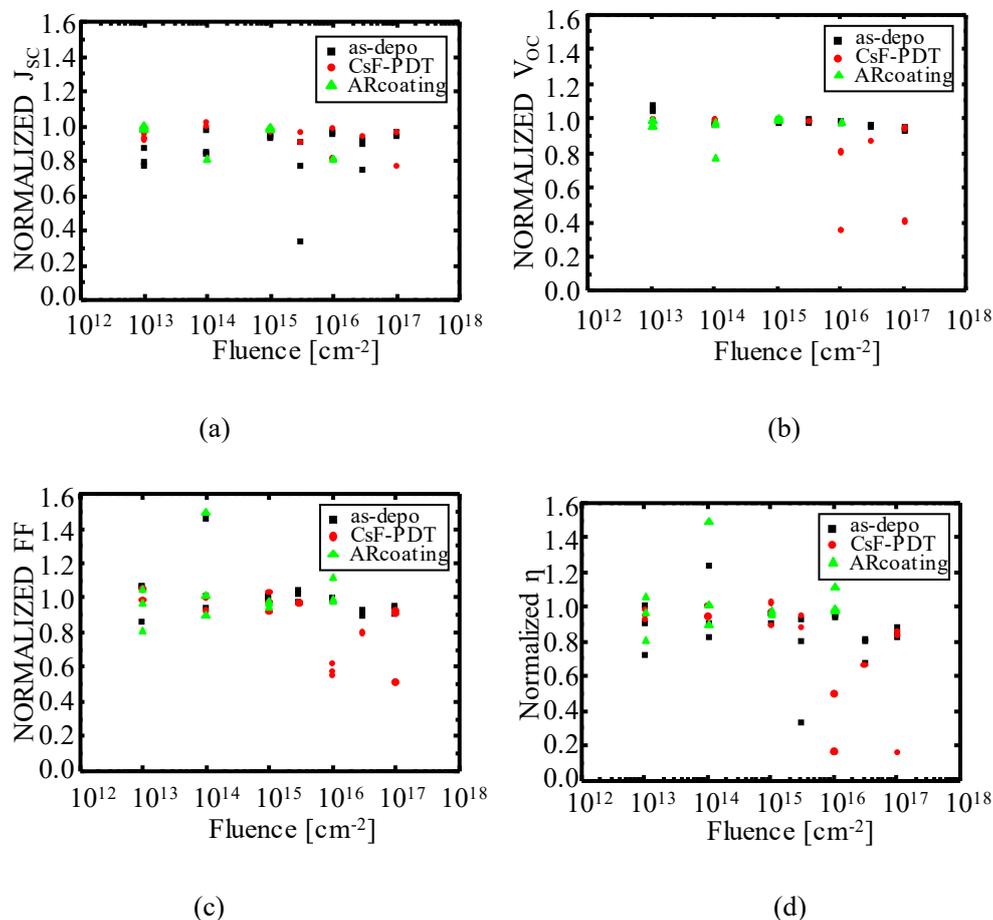


Figure 1. Normalized (a) open circuit voltage (V_{oc}), (b) short circuit current density (J_{sc}), (c) fill factor (FF), and (d) conversion efficiency (η) values of electron-irradiated CIGS-related solar cells as a function of irradiation fluence.

たことが、太陽電池特性の増加につながったと推測される。また照射量が $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 以上 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 以下の際には、CsF-PDT を施したものが as-depo. よりも CIGS 太陽電池のキャリア密度の増加が確認された。この要因として、電子線照射のエネルギーによる熱により CIGS 太陽電池のヒートソーキング効

果が期待できると考えられる^[5,6]。CsF-PDT の施されたものと未処理のものでヒートバイアスソーキング (HBS) を行った際に、CsF-PDT 処理をした試料方がキャリア密度の増加が大きく、 V_{oc} が増加した。一方で、電子線照射量が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 以上の CIGS 太陽電池は、CsF-PDT を施したもののほうが未処理のものよりも V_{oc} が減少した。この要因は、CsF-PDT 処理を施したもののほうが深いドナー準位が形成されやすいと推測されるが今後の研究の課題である。

3.2 電子線照射による CIGS 太陽電池のナイキスト線図の変化

Figure 2 に照射量 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ の電子線照射前後の CIGS 太陽電池の EIS での測定によるナイキスト線図を示す。電子線照射後ナイキスト線図の半円が小さくなっていることが読み取れる。ナイキスト線図の半円の直径に相当する R_j は空乏層の絶縁性を示しているものと考えられている。電子線照射により CIGS 太陽電池は空乏層の絶縁性が低下したと推測される。また、J-V 測定の結果からも開放電圧の低下

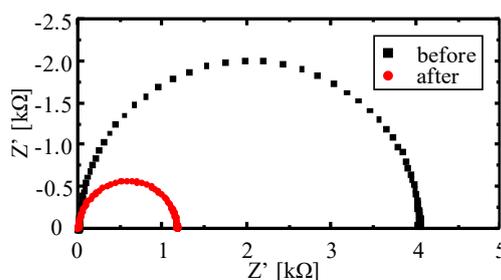
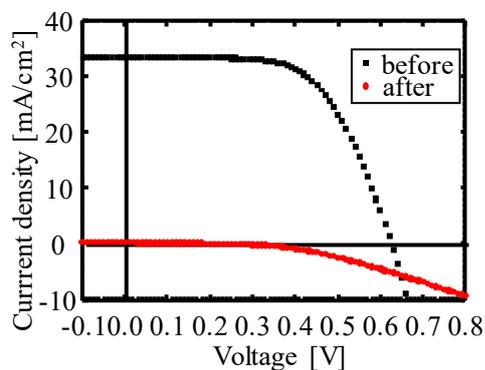
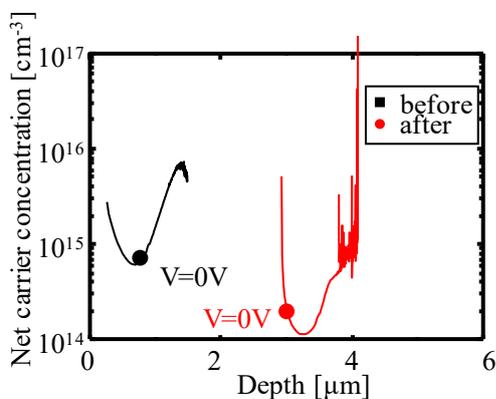


Figure 2. Nyquist plot of CIGS thin film solar cell before and after electron irradiation by $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

[19016]



(a)



(b)

Figure 3. (a) J-V characteristics and (b) C-V measurement of CIGS thin film solar cell before and after proton irradiation.

が確認できているため、電子線照射時のナイキスト線図の半円の大きさの低下が、CIGS 太陽電池の開放電圧の低下を示していると判断できる。

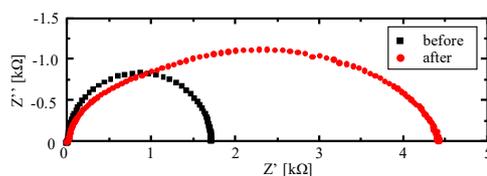
3.3 陽子線照射が CIGS 太陽電池特性に与える影響

Figure 3 に、陽子線を $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 射前後の CIGS 太陽電池の(a)J-V 特性および(b)CV 特性を示す。陽子線照射量 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の場合は $V_{oc} \cdot J_{sc}$ 共に減少していることがわかる。この要因として、C-V 測定の結果からキャリア密度の減少が確認できるため、拡散電位が減少し開放電圧が減少したと考えられる。また短絡電流減少の要因としては、J-V 測定の結果から直列抵抗が大きくなったため、短絡電流が減少したと推測した⁷⁾。

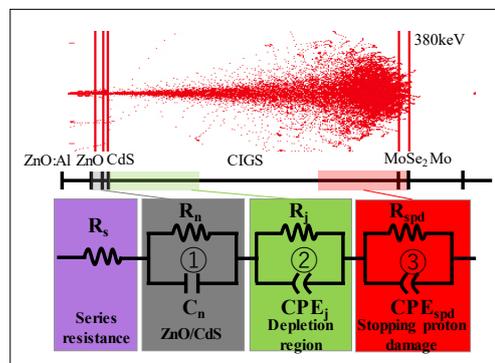
3.4 陽子線照射による CIGS 太陽電池のナイキスト線図の変化

Figure 4 に、CIGS 太陽電池に陽子線を 10^{15} cm^{-2} 照射前後の時の(a)EIS の測定結果、(b)照射時の陽子線の振る舞いのシミュレーション電氣的等価回路モデ

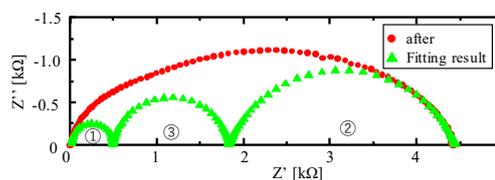
ル、および(c)実験結果をの結果を、等価回路モデルでフィッティングした結果を示す。図 4(a)を見ると、陽子線照射試験後 CIGS 太陽電池のナイキスト線図で半円が大きくなり、かつ形が変形していることがわかる。この要因として、陽子線照射前は CdS/CIGS 界面付近の空乏層がナイキスト線図の半円として生じていたが、陽子線照射後では CdS/CIGS 界面以外の界面でも陽子線の影響を受けたため EIS において、他の界面からの影響が大きくなったためと考えられる。Figure 4(b)は SRIM による加速エネルギー380 keV 時の CIGS 太陽電池内の陽子線の軌跡のシミュレーション結果と予想される等価回路である。CPE は界面状態を考慮したコンデンサ容量であり、界面状態を定量的に評価することが可能である。陽子線照射の際には380 keVの加速エネルギーを使用しており、CIGS 太陽電池全体を劣化させることを目的としている。シミュレーションの結果では、CIGS/Mo 界面付近における陽子線照射の影響が最も大きいため



(a)



(b)



(c)

Figure 4 (a) Nyquist plot of CIGS thin film solar cell before and after proton irradiation, (b) SRIM simulation of CIGS solar cells under 380 keV proton fluence, and proposed equivalent proton circuit of irradiated CIGS solar cell, and (c) Nyquist plot of fitting result of the CIGS solar cell after irradiation.

[19016]

Cds/CIGS 界面とは別に陽子線の影響を考慮する必要がある。また、陽子線照射によって ZnO/Cds 界面も影響を受けるため、ナイキスト線図の半円が顕著に現れるようになったと推測できる。

Figure 3(b)のキャリア密度低下の要因としては、陽子線照射による H⁺イオンの CIGS バルク領域への侵入によるものと推測される。水素アニールや水素イオンの照射等は CIGS 太陽電池内に深い欠陥準位を生じさせキャリア密度の低下を生じさせることから、Figure 4(c)の②の等価回路の半円は、H⁺イオンの侵入によるキャリア密度の減少によって生じたと考え、ナイキスト線図の半円が大きくなった要因の一つと推測した。

4. 結論

電子線・陽子線を照射した CIGS 太陽電池の発電特性について検討した。各層界面や光吸収層のバルクの電気特性を定量的に判断可能な電気化学インピーダンス法(EIS)に着目した。異なる条件で作製した CIGS 太陽電池に EIS を用いることで、放射線照射後に生じる劣化の起因とその発生メカニズムを推測することができた。今後、フレキシブル基板に作製した CIGS 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、CIGS 太陽電池の IoT や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] M. Sugiyama, T. Yasuniwa, H. Nakanishi, S. F. Chichibu, S. Kimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 49 (2010) 042302.
- [3] Y. Hirose, M. Warasawa, K. Takakura, S. Kimura, and S. F. Chichibu, H. Ohyama, M. Sugiyama, *Thin Solid Films* 519 (2011) 7321.
- [4] Y. Hirose, M. Warasawa, I. Tsunoda, K. Takakura, and M. Sugiyama, *Jpn J. Appl. Phys.* 51 (2012) 111802.
- [5] J. Matsuura, I. Khatri, T-Y. Lin, M. Sugiyama, and T. Nakada, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 27 (2019) 623.
- [6] I. Khatri, T-Y. Lin, T. Nakada, and M. Sugiyama, *Physica Status Solidi Rapid Research Letter*, 13 (2019) 1900415.
- [7] I. Khatri, T-Y. Lin, T. Nakada, and M. Sugiyama, *Physica Status Solidi Rapid Research Letter*, 13 (2019) 1900519.