

[15019]

半導体光デバイスにおける放射線劣化メカニズムの解明

Impacts of electron and proton irradiation for optoelectronic semiconductors

杉山睦^{#A)}, 相原理^{A)}, 片桐裕則^{B)},
Mutsumi Sugiyama^{#A)}, Satoru Aihara^{A)}, Hironori Katagiri^{B)}

^{A)} Tokyo University of Science

^{B)} Nagaoka National College of Technology

Abstract

In this study, the effects of electron and proton irradiation on the properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)-based solar cells are examined by irradiating each thin film comprising the solar cell's structure. From a scientific perspective, investigating the degradation mechanism of CZTS-based solar cells is crucial. Similarly, from an industrial perspective, this investigation is necessary for determining the long-term reliability of CZTS solar cells before these cells are applied commercially. Like a CIGS solar cell, a CZTS solar cell has excellent radiation tolerance and durable materials. These results are the first step toward realizing practical applications for CZTS-based solar cells in space and toward clarifying their degradation mechanism.

Keyword: CZTS, solar cells, degradation properties

1. はじめに

近年、安全で環境にやさしいクリーンエネルギーである太陽電池が注目を集めている。しかし、現在市販されているシリコン太陽電池、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) 太陽電池は製造コストや原料に希少金属 In、Ga や環境負荷物質 Se が使用されているなど問題を抱えている。そのため、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、ケステライト型の結晶構造をもち、希少金属 In や Ga を用いず、安全・安価な材料から構成されている。また、光吸収層のバンドギャップが太陽電池に適した $1.4 \sim 1.6 \text{ eV}$ ^[1] を有している。しかし CZTS 太陽電池の変換効率は未だ低いのが現状である。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 薄膜および太陽電池に電子線・陽子線を照射し、電気的・光学的特性に与える影響について調査した。

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 $\text{ZnO}:\text{Al}$ を堆積し作製した。得られた CZTS 薄膜及び太陽電池に対し、電子線を、照射エネルギーを 2 MeV、照射量を $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ から $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ まで変化させ照射した。また、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 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ まで変化させ照射した。照射前後の試料に対し、発電効率特性及びフォトルミネッセンス(PL)特性を調査した。

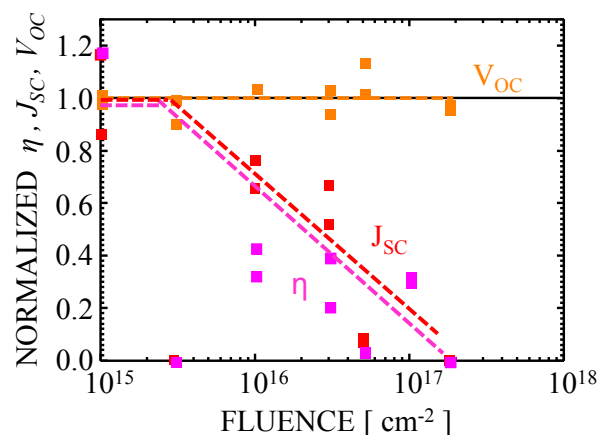


Fig.1. Normalized J_{sc} , V_{oc} , and η of CZTS solar cells as a function of electron irradiation fluence.

[15019]

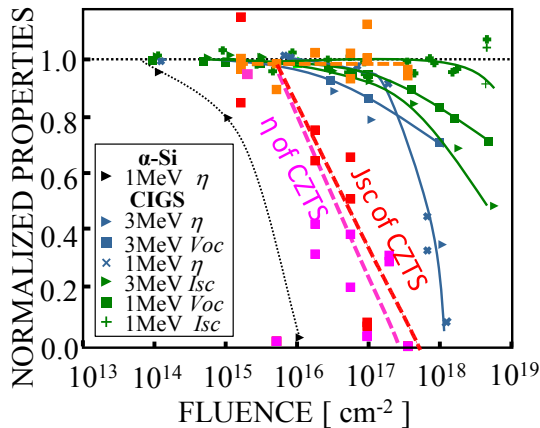


Fig.2. Normalized solar cell parameters of several types of solar cells as a function of electron irradiation fluence.

3. 結果及び考察

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.1に示す。 J_{sc} および η は $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 程度のフルエンスから低下している。一方、 V_{oc} に大きな変化はなかった。この傾向から、この実験に用いたCZTS太陽電池はCZTSバルク部の結晶品質が低いため、 pn 界面よりバルク部が先に劣化する傾向にあることが示唆される。Fig.2に過去の電子線照射におけるSi太陽電池とCIGS太陽電池と、CZTS太陽電池の比較を示す^[2-5]。照射量 10^{15} cm^{-2} 程度から J_{sc} および η が低下した事と比較すると、このCZTS太陽電池は電子線照射に対して少なくともSi太陽電池の10倍の耐久性があることが示唆される。また、CIGS太陽電池では照射量 10^{15} cm^{-2} 程度から J_{sc} および η 、 V_{oc} が低下した事と比較すると、CZTS太陽電池は J_{sc} および η が急に低下し始めるがCIGS太陽電池とほぼ同等の耐久性があると示唆される。更に、CZTS薄膜の結晶品質を向上させることで、更に高い耐久性を有する太陽電池を実現することが出来ると思われる。

Fig.3にCZTS太陽電池に対する電子線照射前と照射1日後および2.5ヶ月後における J_{sc} の変化の割合を規格化して示す。電子線照射したCZTS太陽電池を約2か月半後に電気特性におい

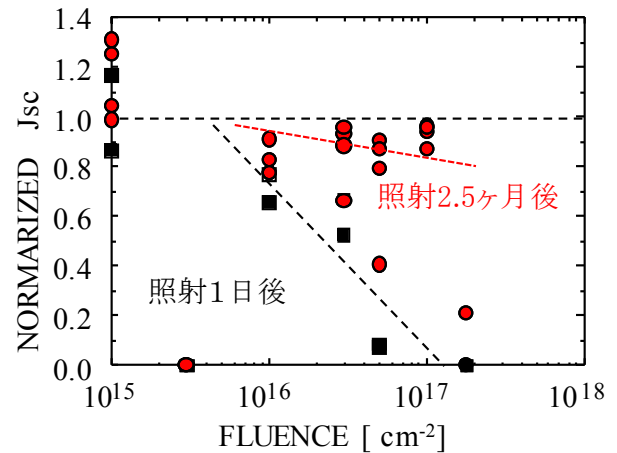


Fig.3. Normalized J_{sc} of CZTS solar cell measured on 1day or 75days after electron irradiation.

て低下した J_{sc} が回復することを確認した。過去のCIGS太陽電池では、電子線照射での J_{sc} のその場観察において、電子線照射中は J_{sc} が下がり、照射終了後には急激に回復するという報告があり、これは照射後室温付近に放置することによってアニールアウトされ、発電に寄与する欠陥が形成したと報告されている^[6]。CZTS太陽電池でも照射後室温におくことにより、長期間ではあるがアニールアウトして発電に寄与する欠陥が形成していると推測される。

Fig.4に陽子線照射量に対する η について、照射前後における変化の割合を規格化して示す。電子線照射の場合と同様に、陽子線を照射することにより発電効率が低下していることが確認できる。

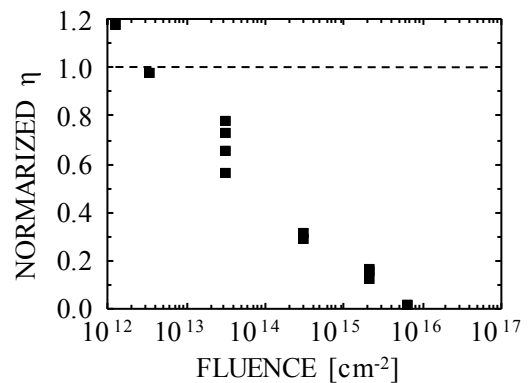


Fig.4. Normalized η of CZTS solar cells as a function of proton irradiation fluence.

[15019]

この発電効率低下の原因を調査するために陽子線を照射したCZTS太陽電池の欠陥の評価を行った。Fig.5に各陽子線照射量に対するPLスペクトルを示す。こちらから陽子線照射量が増加するとともに、約1.1 eVにピークを持つP1と約1.2 eVにピークを持つP2の発光が相対的に減少していることが確認できる。このことからP1及びP2は発電効率に寄与する欠陥ということが考えられる。また、CZTS太陽電池と同じカルコパイライト系であるCIGS太陽電池では放射線照射により形成される欠陥のうち、構成元素であるCuに起因する欠陥が形成しやすいことが計算より求められた^[7]。故に、P1及びP2の発光はCZTS太陽電池でも構成元素であるCuに起因する可能性が考えられる。また、CZTS薄膜ではCu空孔(V_{Cu})、CuサイトのZn(Zn_{Cu})が浅いアクセプタ準位であることが計算結果より求められている^[8]。一般にこの浅いアクセプタの形成は発電効率の向上につながる事が考えられるため、P1及びP2は V_{Cu} に起因する発光ではないかと推測される。

4. 結論

電子線・陽子線照射したCZTS太陽電池およびCZTS薄膜の電気・光学的特性について調査を行った。CZTS太陽電池は電子線照射に対して少なくともSi太陽電池の10倍の耐久性があることとCIGS太陽電池とほぼ同等の耐久性があると示唆された。電子線照射したCZTS太陽電池を約2か月半後に電気特性において短絡電流密度及び発電効率に劣化した短絡電流密度の回復を確認した。これはCZTS太陽電池でも照射後室温におくことにより、長期間ではあるがアニールアウトして発電に寄与する欠陥が形成していると推測される。陽子線照射量が増加するに従い、発電効率が低下し、約1.1、1.2 eVの発光も減少していることが確認された。これらの発光は発電寄与する欠陥によるもので、放射線照射による欠陥形成がされやすいCuに起因するものと考えられる。

参考文献

[1] H. Katagiri, et. al., TSF 517 (2009) 2455.

[ここに入力]

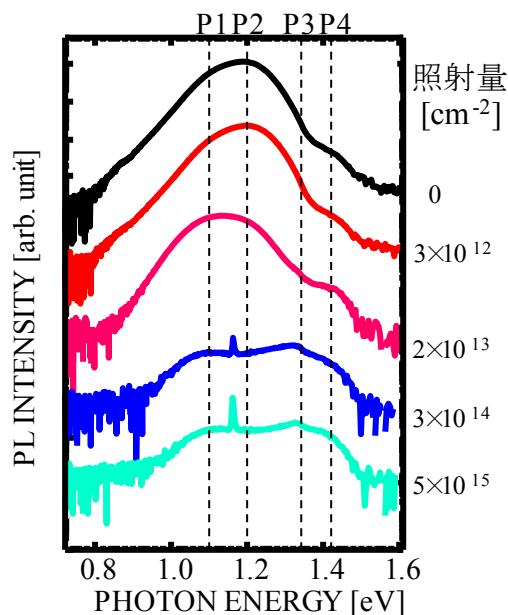


Fig.5. PL spectra of CZTS thin films as a function of proton irradiation fluence

- [2] M. Yamaguchi et al., JJAP 35 (1996) 3919.
- [3] M. Yousuke et al., J. Phys. 81 (9) 1997.
- [4] K. Weinert, et al., TSF 431 (2003) 453.
- [5] A. Jasenek and U. Rau, JAP 90 (2001) 650.
- [6] M. Kawakita, et. al., Tech. Report IEICE (2002) EE2002-25.
- [7] S. Kawakita, et. al., TSF 535 (2013) 354.
- [8] S. Chen, et. al., Phys. Rev. B 81 (2010) 245204.