

第6章 宇宙用 Si 太陽電池の異常劣化の機構

—— 光伝導の二段階劣化との比較から ——

第6章 宇宙用 Si 太陽電池の異常劣化の機構

—— 光伝導の二段階劣化との比較から ——

6. 1. 背景

1994年8月、宇宙開発事業団(NASDA)のテスト用人工衛星はアポジロケットの不調から当初予定していた静止軌道に入ることができず、準周回軌道に入ることを余儀なくされた。準周回軌道は放射線の強いヴァン・アレン帯を通過するため、予定していた静止軌道に比べ数桁高い線量の宇宙放射線に晒されることとなった。それまで宇宙線による Si 太陽電池の短絡電流等の劣化については

$$I_{sc} = I_{sc0} - C \log(1 + \phi / \phi_r) \quad (6.1)$$

という緩やかな照射線量 ϕ 依存性のみが知られていた[1]。この劣化の対数依存性は照射により導入された欠陥が再結合中心としてのみ働くという仮定の下に説明される[2]。NASDAはこの依存性を仮定し、既に持っていた低線量のデータを高線量側へ外挿し、太陽電池は十分に耐えうると予想していた。

しかし結果は予想に反して、ある線量を境に太陽電池の出力は急速に劣化していった。NASDAはこの「高線量での異常劣化現象」を重大に考え、産官学の専門家で委員会を組織し、機構解明に精力的にのりだした。そして、加速器を用いた地上での高線量照射実験により異常劣化現象が再現されたという報告が1996年6月の原研高崎のTIARA研究発表会[3]や9月の応用物理学会[4]などで発表された。この時点で我々は初めて太陽電池におけるこの現象を知ったわけである。しかし、我々は類似の現象である光伝導の二段階劣化を、その数年前である1993年頃に発見[5]し、ほぼ基礎的な過程を明らかにしていた[6]。

当初、原研グループにより高線量域での急激な劣化はキャリア移動度の劣化によると説明された[3, 7]。しかしこの可能性をすぐに我々により否定され、むしろキャリアの枯渇との関連性が示唆された[8, 9]。同時期に山口ら[10]もキャリアの枯渇によるモデルを提案している。その後、この問題は山口らのグループにより精力的に調べられている[10-15]が、異常劣化のモデルの詳細については今も議論が分かれている[9]。

本章では、トピックスとなった太陽電池の二段階劣化について、我々がバルク試料

で観測した光伝導の二段階劣化現象と比較しながら、その機構を考察する。特にこの問題については試料として太陽電池を用いた研究が多いが、pn 接合構造であるためにキャリア移動度の評価などには不向きであった。我々の用いた試料はバルクであったため、これらの研究と相補的な情報を与えることができた。その結果、機構解明を加速することができた点を強調したい。

6. 2. 討論

(1) 宇宙用太陽電池の異常な劣化と我々の 17 MeV 陽子線照射の結果を比較する根拠

宇宙放射線は陽子線、電子線、He や Fe の重イオンなどから構成され、それぞれのエネルギーは幅広く分布し、極めて高エネルギー域まで延びている。太陽電池の地上での劣化試験には 1 MeV 電子線か 10 MeV 陽子線を使うことが国際標準とされている [2]。太陽電池の劣化試験が報告されている 10 MeV 陽子線照射と、我々の 17 MeV 照射の結果が比較可能であることを以下に示す。

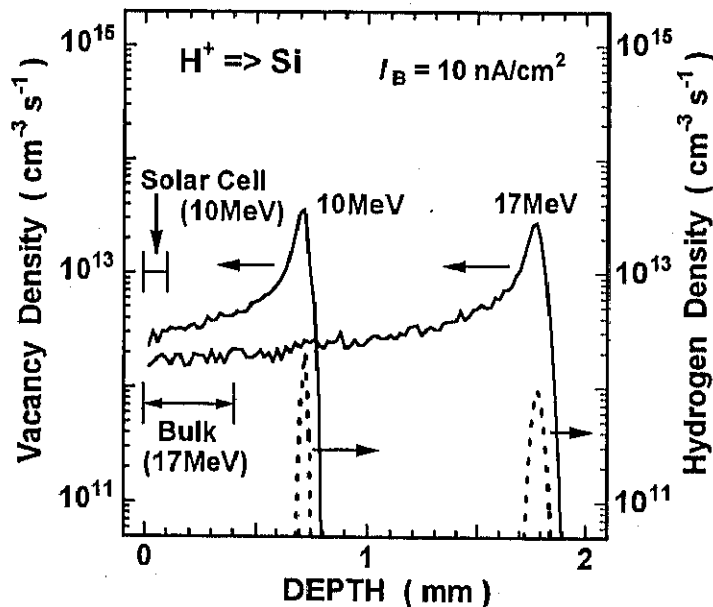


図 6-1. TRIM コードで計算した 10 MeV および 17 MeV 陽子線を Si に照射した場合の欠陥 (実線) と注入水素 (点線) の深さ分布。それぞれビーム電流 10 nA/cm² で 1 秒間照射した場合の密度を示している。太陽電池および我々のバルク試料の典型的大きさも図に示してある。

17 MeV および 10 MeV の陽子線を Si に照射した場合に生成される欠陥濃度と注入される陽子（水素）の深さ分布を TRIM コードにより計算した結果が図 6-1 である。今回問題になっている宇宙用太陽電池の（pn 接合および Si 基板を含んだ）典型的な厚さは 0.1 mm 程度[12]であり、我々のバルク試料の厚さは 0.2–0.5 mm 程度ある。図 6-1 にはそれぞれの試料の典型的な厚さも示してある。どちらの場合でも欠陥は試料内では厚さ方向に均一に生成され、試料内への水素の残留は無視できる。図 6-1 より、10 MeV の照射では欠陥生成率は、17 MeV の場合のたかだか 2 倍程度しかないことがわかる。また、電子的阻止能 S_e と核的阻止能 S_n の比 S_e/S_n は導入された欠陥の安定性などに影響すると言われているが、図 2-4 の結果から、

$$S_e/S_n = 2.00 \times 10^3 \text{ (10 MeV)}, \quad 2.14 \times 10^3 \text{ (17 MeV)}$$

であり、ほぼ同じである。つまり、17 MeV 陽子線照射した場合の実験結果を、その線量を単に約 1/2 にすることにより、10 MeV 照射の結果と同一視できる。

また高線量域での太陽電池の異常劣化は、陽子線の加速エネルギー依存性[7]などから、pn 接合部ではなく太陽電池内部の Si バルク部の劣化に起因すると考えられており、この点については研究者間で意見が一致している。よって、太陽電池とバルク試料との比較は十分に意味があると考えられる。

結論として、我々の 17 MeV 照射した Si バルク試料での結果を太陽電池の異常劣化現象と比較することは、多くの pn 接合での実験とは相補的な情報を提供し、劣化機構解明に迫ることができると思う。

(2) 最初に提案された移動度劣化モデルとその問題点

太陽電池の異常な劣化現象を説明するために、最初に提案された移動度劣化モデル [7] を以下に紹介する。

図 6-2 に太陽電池劣化の照射線量依存性の一例[12]を示す。便宜的に、線量域を 3 つに分ける。線量 10^{13} cm^{-2} 以下を領域(A)とする。この領域は従来から知られており、式(6.1)で大まかに記述される緩やかな線量依存性を示す。照射により導入された欠陥は再結合中心として働き、少数キャリア寿命 τ (少数キャリア拡散長 L) を減少させる。

即ち、

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} + K_\tau \phi \quad (6.2)$$

$$L^{-2} = L_0^{-2} + K_L \phi \quad (6.3)$$

という線量 ϕ 依存性が成り立つ。ここで少数キャリア拡散長 L は、その拡散係数を D とすると、 $L^2 = D\tau$ という関係にある。 L_0 と τ_0 は照射前での値であり、 K_L と K_τ はそれぞれの損傷係数である。

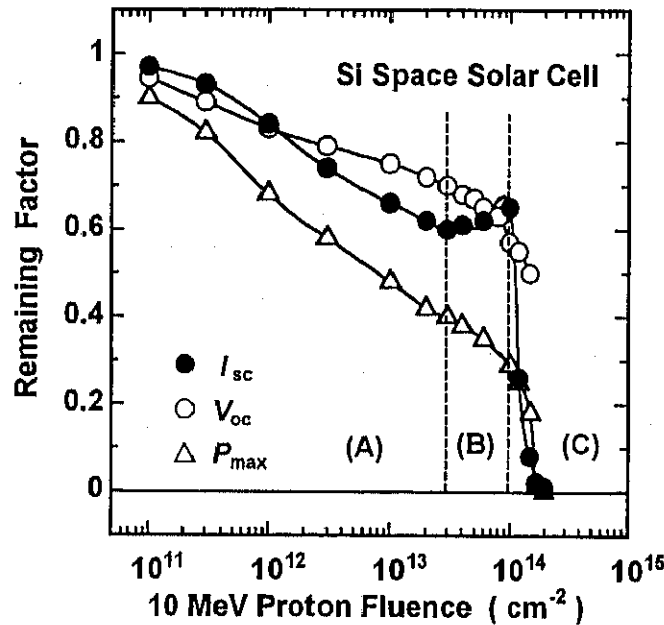


図 6-2. 宇宙用太陽電池の短絡電流 I_{sc} 、開放電圧 V_{oc} 、最大出力 P_{max} の相対的劣化挙動の 10 MeV 陽子線線量依存性。文献[12]より転写。図中の (A) (B) (C) は本文中の線量域の区分に対応する。

線量 3×10^{13} から $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ を領域 (B) とする。この領域では、開放電圧 V_{oc} は依然減少するのに対して短絡電流 I_{sc} は一旦増加する。この挙動は以下のように説明されている。この領域では同様に導入された欠陥は拡散長 L を引き続き減少させる一方、Si 基板層のキャリア密度を減少させる多数キャリア捕獲中心としての働きも顕著になる。結果として空乏層幅が増大し、収光に寄与する厚さ W が増えた分、 I_{sc} は増加する。短絡電流 I_{sc} への空乏層からの寄与 I_D は、空乏層幅 W に対して

$$I_0 \propto 1 - \exp(-\alpha W) \quad (6.4)$$

と増加するのに対して、開放電圧 V_{oc} は

$$V_{oc} = \left(\frac{nkT}{q} \right) \ln \left(\frac{I_{sc}}{I_0} + 1 \right) \quad (6.5)$$

$$I_0 \propto \frac{qDWn_i}{2L^2} \quad (6.6)$$

と依存するので、 W が増加しても簡単には増加できないと説明される。数値計算[9]から、この領域での挙動は再現され、以上の解釈は、現在も正しいと考えられている。

問題は、線量 $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 以上の領域(C)の解釈である。最初に提案された移動度劣化モデル[7]では、導入された欠陥はこの線量域ではキャリアの散乱中心として働き、移動度 μ を減少させるとしている。その結果、キャリアのドリフト長 $\mu_n E \tau_n$ が減少し、空乏層幅よりも小さくなるために急激な減少が起こるとしている。

しかし彼等は試料として太陽電池を用いていたため、移動度 μ を実測していない。その代わりに不確かな推定を行っている。まず多数キャリア密度 p について次のような線量 ϕ 依存性:

$$p = p_0 \exp(-R\phi/p_0) \quad (6.7)$$

を仮定し、キャリア密度減少係数 R を決定する。その値から経験則[16]

$$K_\mu = 10^{-19} R \quad (6.8)$$

を用いて移動度損傷係数 K_μ と評価し、移動度 μ の線量依存性として

$$\mu^{-1} = \mu_0^{-1} + K_\mu \phi \quad (6.9)$$

を仮定して、移動度 μ を評価していた。この K_μ と R の経験則の適用に問題があった。

実際、本論文第3章でも示したように、室温での移動度は、 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 程度の線量においては、ほとんど減少しない。この程度の線量域では、欠陥によるキャリア散乱より依然として格子散乱が支配的である。移動度劣化モデルは、我々の移動度の測定結果から実験的に否定される[9]。移動度が減少していないことは、久松らによっても確認されている[17]。

(3) キャリヤ枯渇モデル

それでは高線量域での急激な減少は何に由来するのであろうか？ 図 6-2 と同じ条件で山口らにより測定された、太陽電池ベース部の多数キャリア密度の線量依存性を図 6-3 に示す[12]。これは逆バイアス下での pn 接合の電気容量-電圧 (C-V) 特性から求められたキャリア密度である。

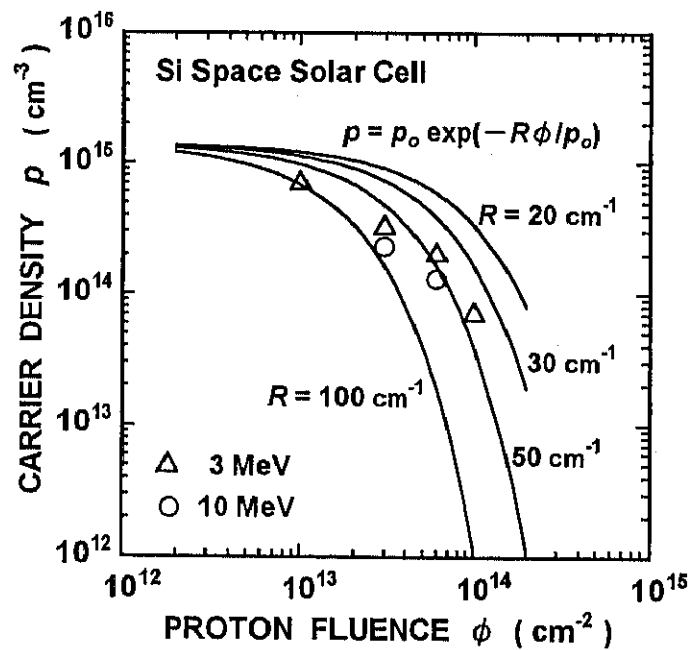


図 6-3. 逆バイアス下の電気容量-電圧(C-V)特性から評価した太陽電池ベース部のキャリア密度の照射線量依存性。丸と三角印は実験結果、実線は指数型則 $\rho = \rho_0 \exp(-R\phi/\rho_0)$ によるフィット。文献[12]より転写。

太陽電池特性の急激な劣化の起こる線量 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 程度で、キャリア密度は照射前の値より約 1 桁小さくなる。すなわち、 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 付近の線量で本論文第 3 章などで議論したキャリア枯渇が起こっている。この線量でキャリア枯渇が起こることは、10 MeV と 17 MeV 照射の損傷導入率の違い (図 6-1 での議論) と臨界線量の温度依存性 (図 3-10) を考慮すると、我々の結果と矛盾しない。キャリア枯渇が起こる線量において、バルク試料では光伝導が急激に減少し、太陽電池では出力が急激に減少する。

キャリア枯渇が太陽電池の高線量での急激な劣化の原因であるという指摘は我々 [9, 18] と山口ら [10] の二つのグループにより独立になされた。しかし、なぜキャリア枯渇が太陽電池および光伝導に急激な減少をもたらすかについては、両者で解釈が異なる。

山口らによれば、キャリア枯渇により太陽電池ベース部の電気抵抗が数桁増加し、そのために短絡電流 I_{sc} が流れにくくなり出力が急減少するというものである。その証拠として、開放電圧 V_{oc} は、図 6-2 に示すように短絡電流 I_{sc} のような急減少を示さないという点があげられる。

太陽電池におけるこの説明はそれなりに妥当と思われるが、この機構では光伝導の減少は説明できない。基板の高抵抗化とはキャリア“数” p の欠乏であり、キャリア移動度は減少していない。光伝導は、光で作ったキャリア $\Delta p = G\tau$ の伝導を見るものである。キャリアは光で新たに作られるため、キャリア枯渇とは関係なく、基板の数桁の高抵抗化はあまり影響しない。我々の実験において、電極からもう一方の電極までの間は一様に光で照らされている。いつでも光照射で低抵抗になった部分が電極間をつなぐので、基板の高抵抗化はほとんど影響しない。

さらに光伝導の急劣化が単なる直列抵抗の増大でないことを示す決定的な事実として、図 3-5 に示したように、少数キャリア寿命 τ の急減少が観測されている。この少数キャリア寿命の急減少の機構については第 3 章で議論した。この τ の急減少は太陽電池でも起こっていると考えられるが、この点を考慮した太陽電池劣化特性の計算シミュレーション等は、現状では行われていないようである。このように太陽電池の急劣化と光伝導の急劣化という一見極めて似た現象が異なる機構で説明されている。しかし「太陽電池では (pn 接合部以外では) 多数キャリアの挙動が、光伝導では少数キャリアの運動が問題になる。」 [19] という元 NASDA の久松の指摘を考慮すると、光起

電力と光伝導度という異なる物性値に直接効いている因子が、直列抵抗増加と光キャリア寿命の急減少と異なってもいても矛盾はない。しかし、この点を明らかにすることは残された問題のひとつである。

(4) キャリヤ枯渇の線量依存性について

さて山口ら及び我々により太陽電池劣化の大筋の部分は理解されたが、まだいくつかの問題が残されている。山口らは多数キャリアの線量依存性を指数則

$$p = p_0 \exp(-R\phi/p_0) \quad (6.10)$$

で記述して、数値計算で太陽電池の劣化挙動を再現したと主張している。図 6-3 において彼等は実験データを指数則で再現しようとしているが、よく再現できているとは言いがたい。むしろ我々の結果 (図 3-8 など) によれば、多数キャリアの線量依存性は線形則

$$p = p_0 - R\phi \quad (6.11)$$

でよく表される。ただし、 R は有効欠陥導入率である。

Si の多数キャリアの線量依存性がどちらの経験則でより上手く表現されるかについては古くから議論があるようであるが、結論は得られていない[20]。多数キャリア密度の線量依存性は、照射により導入された全ての欠陥種の濃度とエネルギー準位を知ることができれば、電気的中性条件から原理的に決定される。しかし、それらの情報を得ることは実際的には不可能なので、以上のような議論がなされている。

指数則と線形則は低線量で一致する。即ち、 $(R\phi/p_0)$ が1に比べて小さいとして指数関数を展開し、最低次の項をとると線形則が得られる。両者とも厳密な理論的な裏づけはないようである。

実験結果に混乱を来しているひとつの原因として、多くの研究において線量依存性は、同一の試料に間欠的に照射と測定を繰り返していくという方法ではなく、異なる試料に異なる線量を照射して、後で測定を行うという方法により決定されているからである。後者の方法で精密な線量依存性を議論することは難しい。実際、図 6-3 のデ

ータが指数側でも線形側でも良く再現できないが、後者の測定法を採用している点が原因のひとつであろう。前者の測定法を採用している点が、我々の測定法の長所のひとつである。その長所を生かして測定した暗キャリア密度の線量依存性をここで議論する。

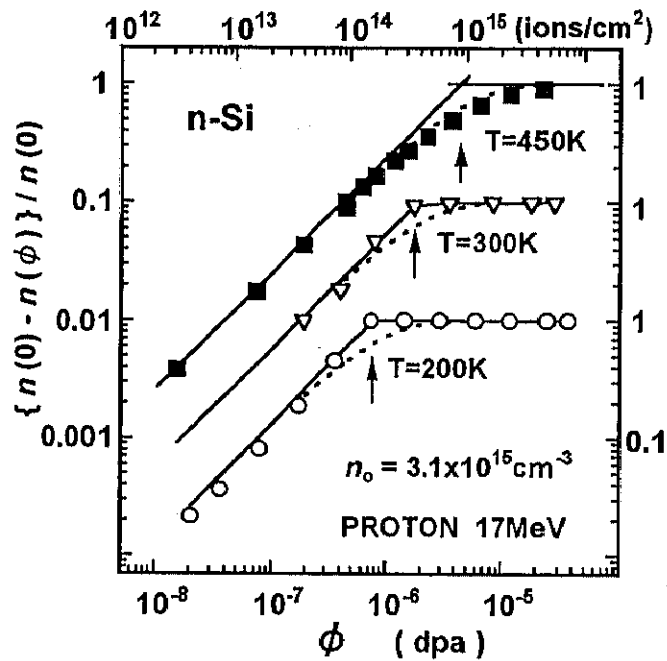


図 6-4. 異なる 3 つの照射温度 (200、300、450 K) における多数キャリア密度 n の線量依存性。縦軸は捕獲キャリア率 $\{n(0) - n(\phi)\} / n(0)$ で表されている。実線は線形則 (6.11) 式、破線は指数則 (6.10) 式で実験データをフィットしたもの。

図 6-4 は 3 つの温度 200、300、450 K での多数キャリアの線量依存性である。200 及び 300 K では線形則、450 K では指数則が観測された。単一のアクセプター型の欠陥準位を仮定した簡単な数値計算との比較から、欠陥準位から伝導帯へのキャリア再放出が無視できる場合 (すなわち、熱エネルギーに比べ欠陥準位が充分深いと見なせる場合) に線形則、無視できない場合 (浅い場合) に指数則が観測されることが示された [21]。

太陽電池劣化の地上実験の結果の多くは、指数則を用いて解析されている。しかし、少なくとも現在は室温での特性が問題にされているので、線形則を使うべきである。

6. 3. まとめ

太陽電池の二段階劣化を光伝導の二段階劣化と比較しながら、その機構を考察した。低線量域での劣化は従来から知られているように光キャリア拡散長の減少に起因する。高線量域での急激な劣化は当初移動度の劣化として説明されていたが、試料が pn 接合であるため実験的な証明はされていなかった。我々はバルク試料を用いて評価を行い、移動度が減少していないことを実験的に示した。さらに実験によりキャリア枯渇が起こっていることを示し、高線量域での急劣化の原因としてキャリア枯渇を提案した。

キャリア枯渇の線量依存性については、線形則と指数側が提案されている。300 K 以下で線形則、高温 450 K で指数則に近い依存性が観測された。この温度による違いは、照射により導入された欠陥準位からの熱的なキャリアの再励起が無視できるかどうかにより説明できる。

【参考文献】

- [1] 森田洋右、梨山勇、第2回 TIARA 研究発表会講演要旨集 (1993年、東京) p.54.
- [2] 平成9年度宇宙開発事業団委託業務成果報告書“太陽電池の放射線劣化メカニズムの検討(その3)” 1998年3月 (財)日本電子部品信頼性センター
- [3] 大島武、森田洋右、梨山勇、川崎治、久松正、松田純夫、第5回 TIARA 研究発表会講演要旨集 (1996年6月、高崎) p.10.
- [4] 久松正、川崎治、松田純夫、第57回応用物理学会学術講演会予稿集 (1996年9月) p.673. 8a-V-9.
- [5] 雨倉 宏、岸本直樹、斎藤鉄哉、第41回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 p.695、29p-ZL-10 (1994年3月).
- [6] H. Amekura, N. Kishimoto and T. Saito, J. Appl. Phys. **77**, 4984 (1995).
- [7] T. Ohshima, Y. Morita, I. Nashiyama, O. Kawasaki, T. Hisamatsu, T. Nakao, Y. Wakow and S. Matsuda, IEEE Trans. Nucl. Sci. **43**, 2990 (1996).
- [8] 私信や応用物理学会での質疑応答。
- [9] H. Amekura, N. Kishimoto and K. Kono, IEEE Trans. Nucl. Sci., **45**, 1508 (1998).
- [10] M. Yamaguchi, S. J. Taylor, S. Matsuda and O. Kawasaki, Appl. Phys. Lett. **68**, 3141 (1996).
- [11] M. Yamaguchi, S. J. Taylor, M. Yang, S. Matsuda, O. Kawasaki and T. Hisamatsu, Jpn.J.Appl.Phys. **35**, 3918 (1996).
- [12] M. Yamaguchi, S. J. Taylor, M. Yang, S. Matsuda, O. Kawasaki and T. Hisamatsu, J.Appl.Phys. **80**, 4916 (1996).
- [13] S. J. Taylor, M. Yamaguchi, M. Yang, M. Imaizumi, S. Matsuda, O. Kawasaki and T. Hisamatsu, Appl.Phys.Lett. **70**, 2165 (1997).
- [14] S. J. Taylor, M. Yamaguchi, S. Matsuda, T. Hisamatsu and O. Kawasaki, J.Appl.Phys. **82**, 3239 (1997).
- [15] T. Yamaguchi, S. J. Taylor, S. Watanabe, K. Ando, M. Yamaguchi, T. Hisamatsu and S. Matsuda, Appl.Phys.Lett. **72**, 1226 (1998).
- [16] V.A.J. van Lint, T.M.Flanagan, R.E.Leadon, J.A.Naber and V.C.Rogers, *Mechanisms of Radiation Effects in Electronic Materials* (Wiley-International, New York, 1980) Vol.1, p.270.

- [17] 久松正、松田純夫、北川通治、中井宗明、中尾哲也、佐賀達男、第 58 回応用物理学会学術講演会予稿集 (1997 年 10 月) p.706、2a-A-4.
- [18] 雨倉宏、河野健一郎、岸本直樹、第 44 回応用物理学会関係連合講演会予稿集 (1997 年 3 月) p.763、30p-B-2.
- [19] 久松正、私信。
- [20] R. L. Pease, E.W. Enlow, G.L. Dinger and P. Marshall, IEEE Trans. Nucl. Sci., **34**, 1140 (1987)
- [21] 雨倉 宏、岸本直樹、河野健一郎、第 45 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 (1998 年 3 月) p.799, 29p-H-7.