

有機薄膜太陽電池の劣化解析

Degradation Analysis of Organic Solar Cells

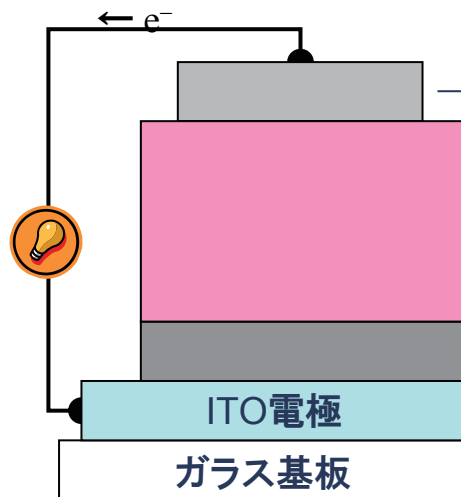
有機新材料チーム

Advanced Organic Material Team

山成敏広

Toshihiro Yamanari

高分子塗布型有機薄膜太陽電池



ソーラーシミュレータ
AM 1.5 G, 100 mW/cm²

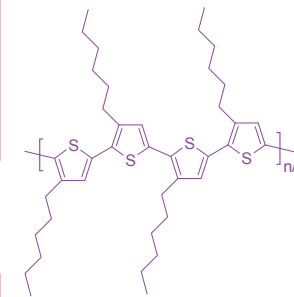
Al電極
真空蒸着(約100nm)

光電変換層 P3HT:PCBM
スピコート製膜

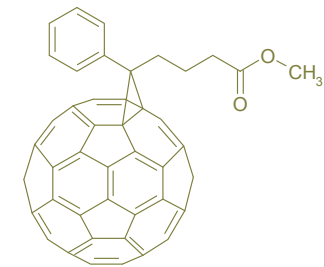
バッファ層 PEDOT:PSS
スピコート製膜

ITO電極

ガラス基板



p 型半導体
P3HT(regioregular)



n 型半導体
PCBM

塗布型有機薄膜太陽電池

☆ 塗るだけで作製できる → 低コスト

- エネルギー変換効率

- 約8% (Liang et al. *Adv. Mater.* 2010, 22, 1-4)

- 安定性(耐久性)

- 劣化要因も含めて未解明

これまでの劣化研究

1. 光照射あり・なし/環境雰囲気の影響

- 太陽電池特性(J_{sc} , V_{oc} , FF)と分光感度特性
(応用物理学会2007秋 5p-ZS-13, 第4回太陽光発電研究センター成果報告会)
- LBIC法による2次元光起電流分布観察 - 劣化の可視化手法
(応用物理学会2008春 29a-N-3, 第5回太陽光発電研究センター成果報告会)

	暗所	光照射 (AM1.5G, 1sun, 連続50時間)
不活性ガス (窒素)中	ほとんど劣化しない。	①特性(J_{sc} , V_{oc} , FF)が低下するが、 熱アニール処理により回復する。
大気中	② J_{sc} のみ低下する。 熱処理では回復しない。	①と②が独立して両方起こっている。

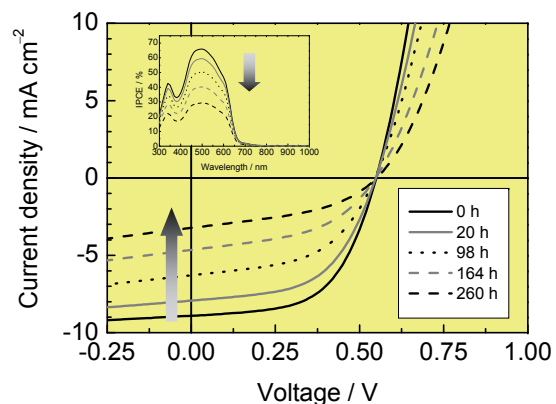
2. 封止なしセルの暗所・大気中劣化(光に依存しない劣化)

- Al電極の酸化の確認とITO側バッファ層材料の影響
(応用物理学会2008秋 4a-W-5, 第5回太陽光発電研究センター成果報告会)
- 温度・湿度の影響
(応用物理学会2009秋 8p-ZE-14)

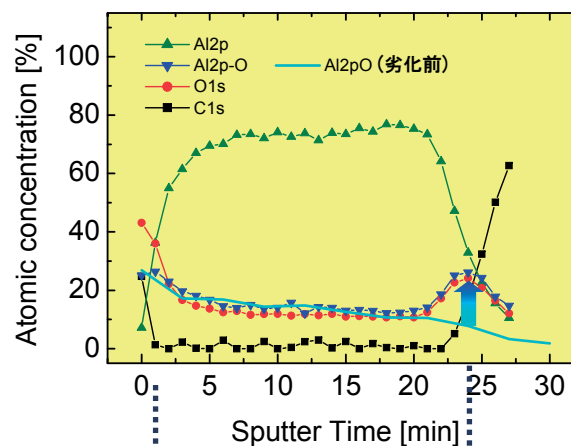
過去報告：大気中・暗所での劣化

(平成21年度RCPV成果報告会)

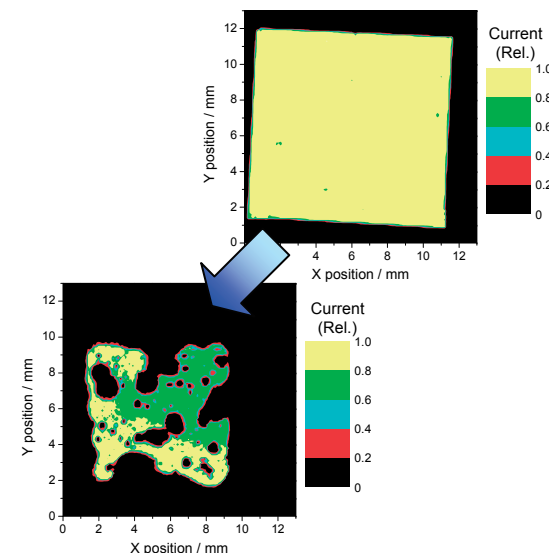
J-V特性・分光感度特性



元素組成の深さ方向のXPSプロファイル
(Al・酸化Al・酸素・炭素)



光起電流分布(LBIC像)

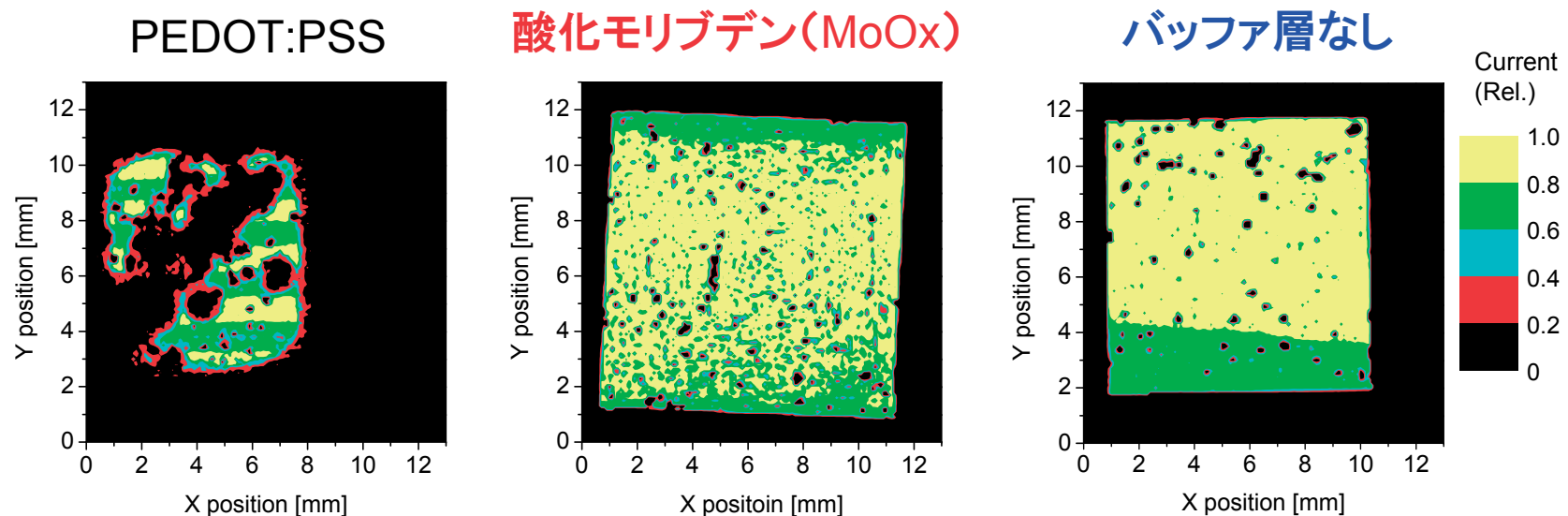


- J_{SC} のみが低下。
- 分光感度スペクトルの形状は変わらない。
- Al電極/発電層の界面で酸化Al信号が増加。
- 非発電領域がスポット状に現れる。
- Al電極が酸化されることによる実効発電面積の減少。

過去報告： ITO側バッファ層の影響

(平成21年度RCPV成果報告会)

大気中・暗所(約300時間)で劣化したセルの光起電流分布(LBIC像)



- スポット状の劣化の度合い
バッファ層なし < MoOx << PEDOT:PSS
- ITO側のバッファ層が素子の劣化(J_{SC} の低下)に影響を与えている。
(PEDOT:PSSはAl酸化による劣化を促進している。)
PEDOT:PSSを用いると初期発電効率が高いが、劣化が早い!

太陽電池の劣化解析 - EL測定による欠陥の検出 -

多結晶シリコン太陽電池モジュール
Usami et al. APEX 1 (2008) 075001

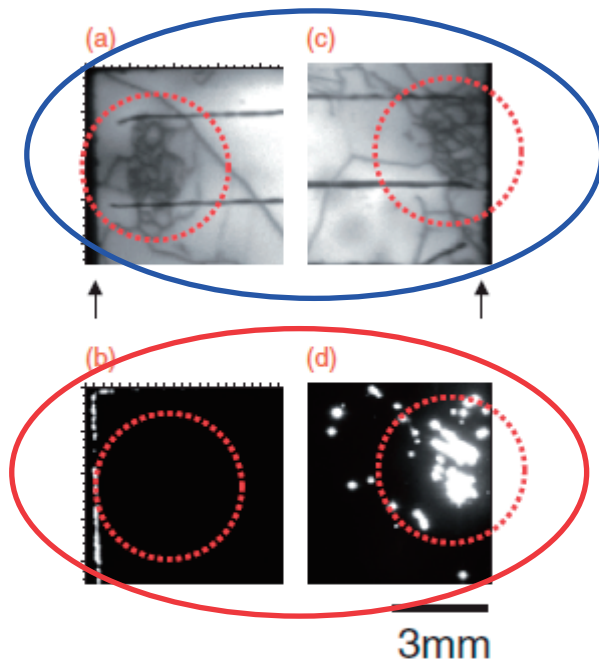


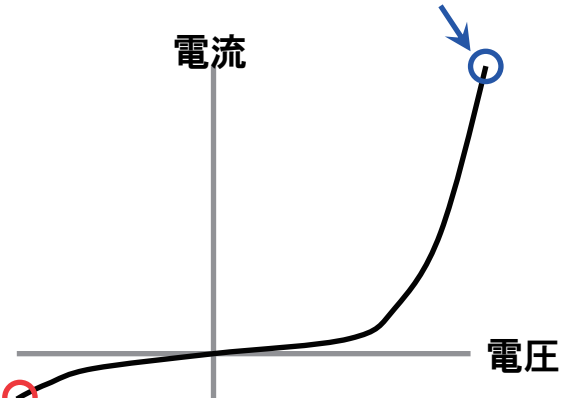
Fig. 2. Comparison of EL images taken under the reverse bias for a solar cell with the base resistivity of 1.6 Ωcm under (a) forward and (b) reverse biases, and of 0.8 Ωcm under (c) forward and (d) reverse biases, respectively. The arrows indicate the edge of the samples.

EL発光(順電圧バイアス)

不良:非発光領域

→発電不良箇所、クラック

電流



リーク発光(逆電圧バイアス)

不良:発光領域

→電流リークパス、金属不純物の存在(a-Si)

- 目視で特定できない欠陥を検出
- 非破壊検査
- 大面積でも短時間で評価

研究目的

研究目的

- ◆ 劣化解析手法としてのEL測定の有機薄膜太陽電池への応用(初)
- ◆ 検出した異常点の解析によるセル劣化の原因解明



1. 未劣化セルのEL測定による異常点の検出と、その異常点のTEM観察
2. 暗所保存劣化セルのEL異常点とLBIC異常点の相関性確認



太陽電池故障解析装置PVX-03

EL測定に加え、レーザーによる不良箇所的位置座標を特定(マーキング)・リペア(焼き切り)可能。
(アイテス株式会社ホームページより)

検討1

● 未劣化セルのEL測定による異常点の検出とその異常点のTEM観察

手順:

セル(未劣化:作製後N₂中保存)

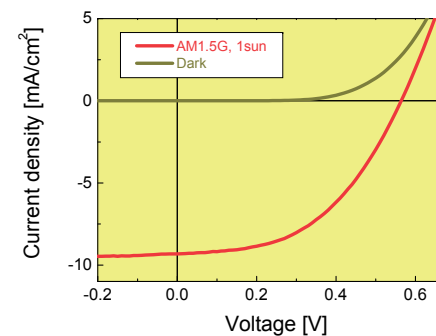
EL測定

1. EL発光(順バイアス)
2. リーク発光(逆バイアス)

異常部位の位置特定

断面TEM観察

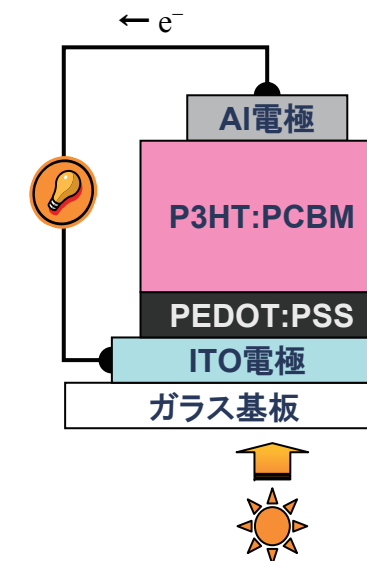
異常原因の解明



J _{sc} [mA/cm ²]	9.32
V _{oc} [V]	0.56
FF	0.48
PCE [%]	2.5

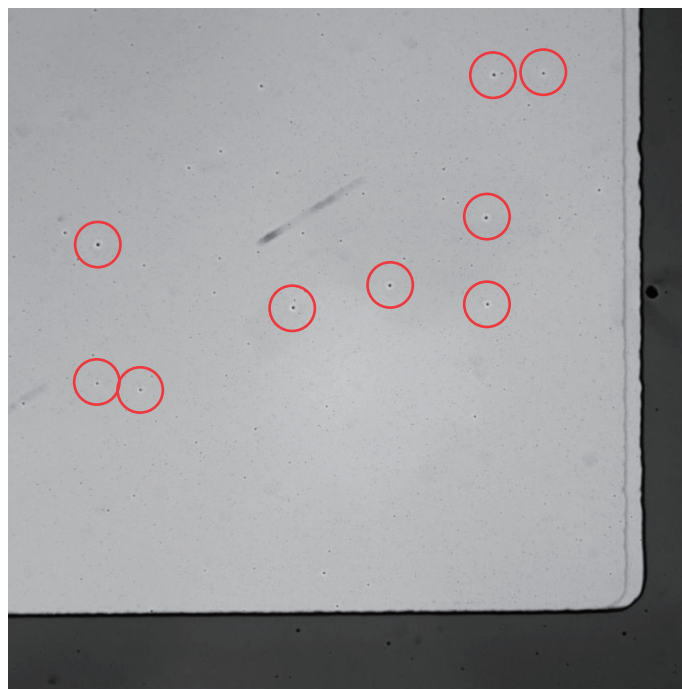
初期効率の比較的高いものを使用した。

セル面積: 1.21 cm²

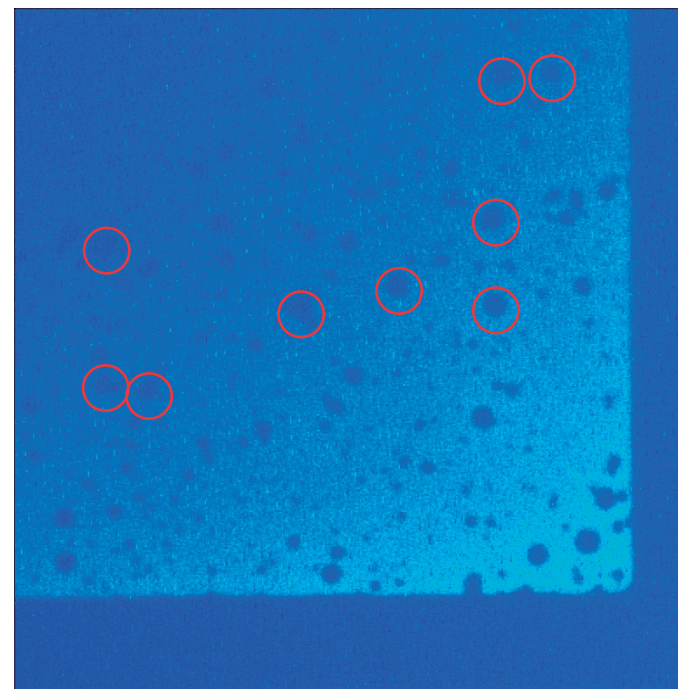


作製直後のセルの評価 - 光学像とEL発光(順バイアス)像 -

分解能 $5\mu\text{m}$



光学(CCD)像(裏面Al電極側)



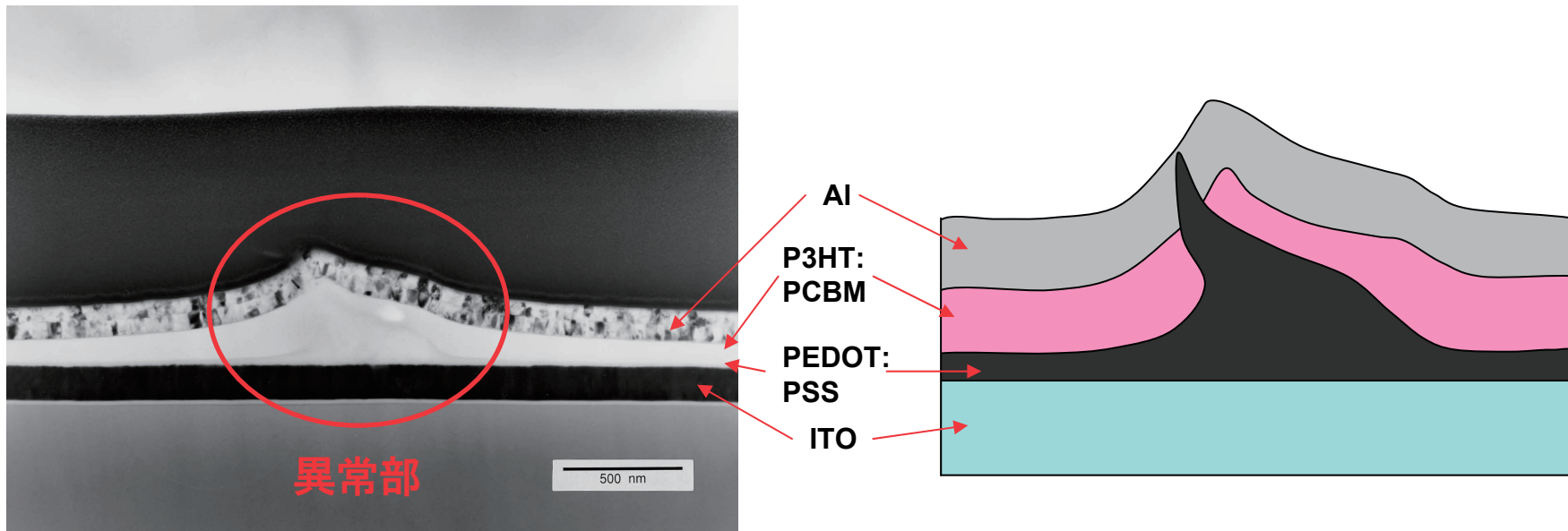
EL発光像(+3V, 320mA)

- 光学像の異常点とELダークスポットと相関がみられた。

→ ダークスポットのTEM観察へ

作製直後のセルの評価

- EL発光ダークスポットの断面TEM像 -



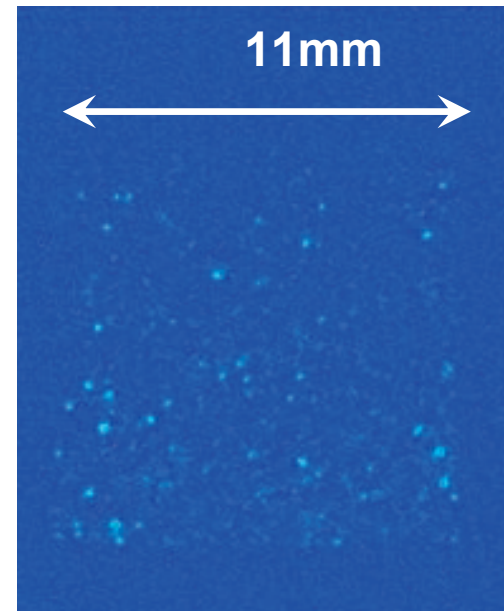
- ダークスポットの中心に、PEDOT:PSSの塊が存在していた。
- 発電層が薄くなっており、一部は上部Al電極まで到達している。
- PEDOT:PSSがAl電極の酸化を促進していた(応物2008秋)原因と考えられる。

作製直後のセルの評価

- 光学像とリーク発光像(逆電圧バイアス) -



光学(CCD)像

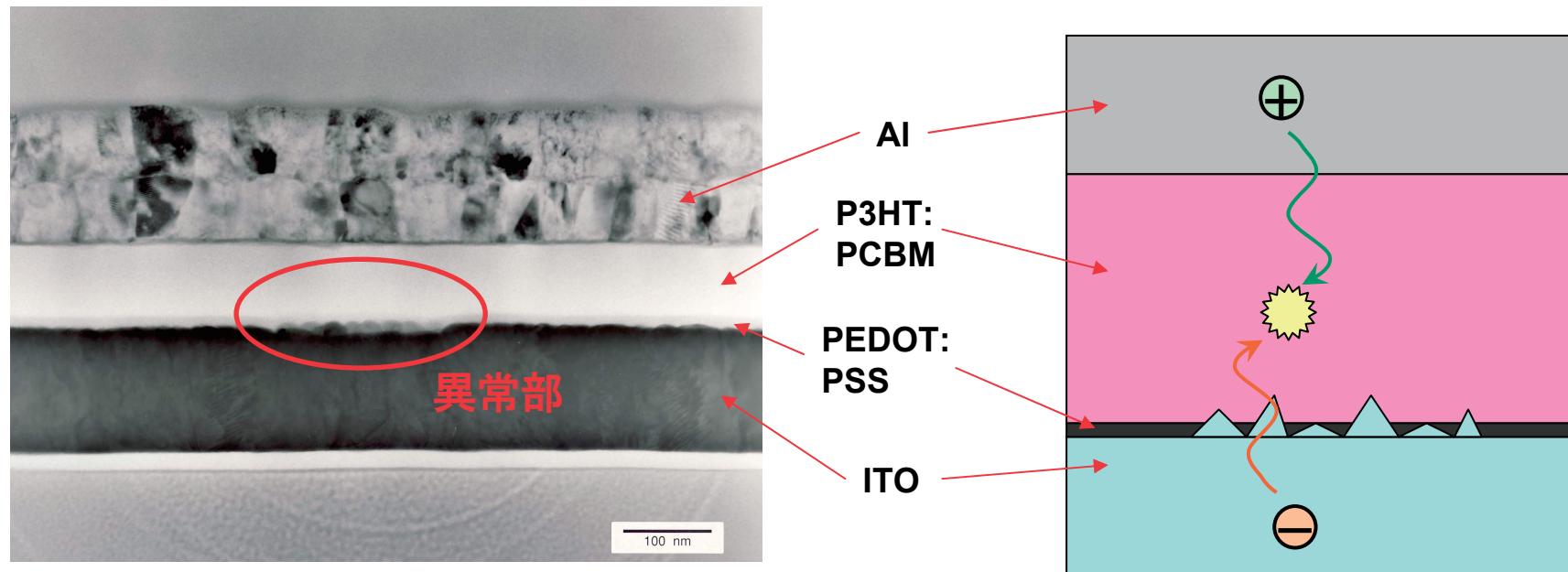


リーク発光像 (-5V, $-120 \mu\text{A}$)

- 光学像とリーク発光点との関連性は特に見られなかった。
→ リーク発光点のTEM観察へ

作製直後のセルの評価

- リーク発光部の断面TEM像 -



- ITOの表面が荒れている。
- PEDOT:PSS層が薄いあるいは膜が形成されていない。
- 突出したITOとAl電極間に局所的に強く電界が掛かり、発光していると推測される。

検討2

● 暗所保存劣化セルのEL異常点とLBIC異常点の相関性確認

手順:

セル作製

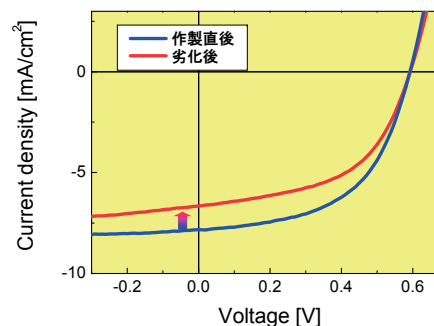
暗所保存(劣化の進行)
25°C, 50%rh, 493時間

劣化セル

劣化点の可視化

- LBIC測定
- EL測定

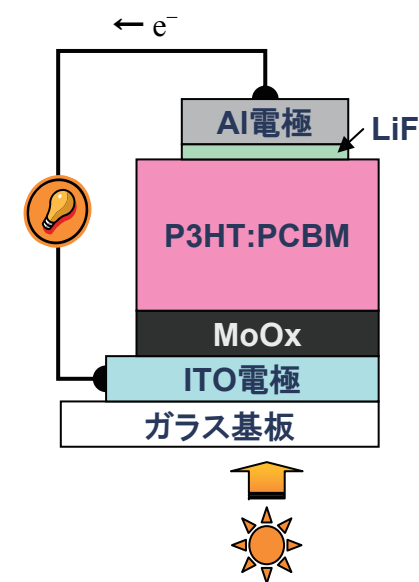
検出された劣化点の比較



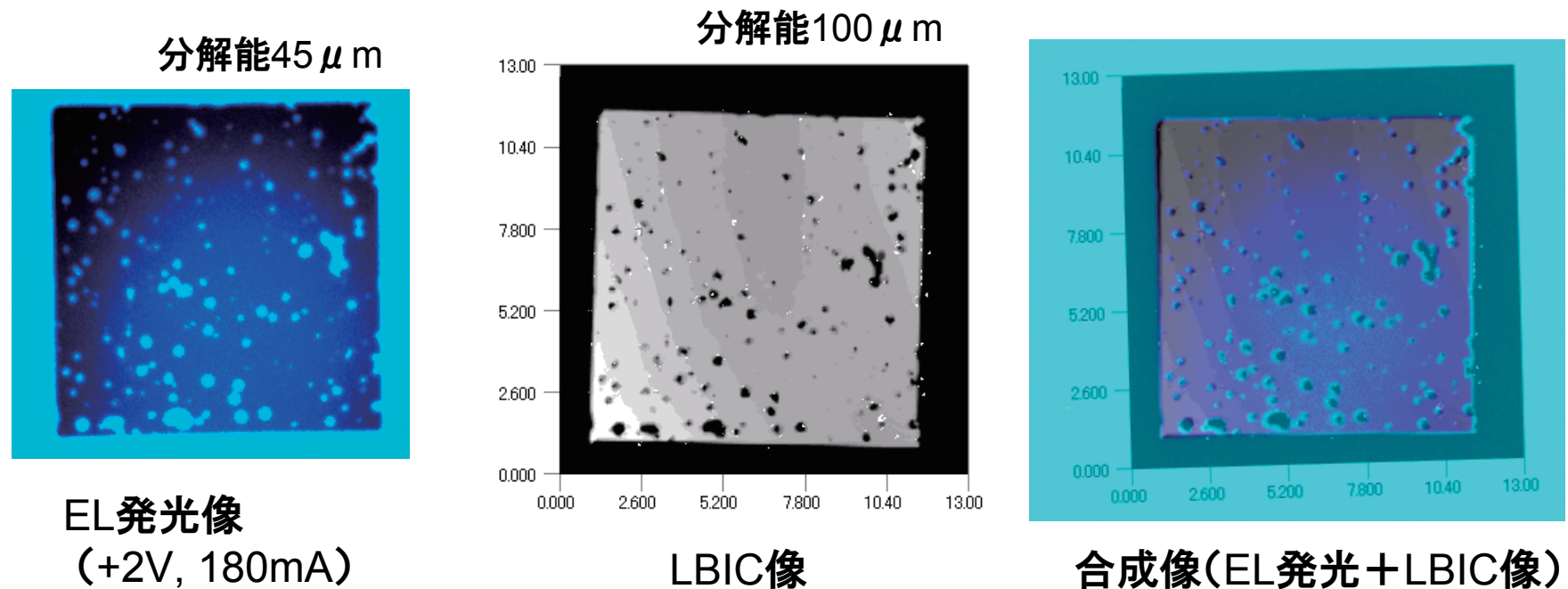
	作製直後	劣化後
J_{SC} [mA/cm ²]	7.83	6.66
V_{OC} [V]	0.59	0.59
FF	0.54	0.52
PCE [%]	2.5	2.1

初期効率の比較的高いものを使用した。

セル面積: 1.21 cm²



暗所劣化セルの評価 - EL発光像とLBIC像の相関性の確認 -



- LBIC像の非発電領域とELダークスポットが**一致**した。
 - EL法でもAl電極の酸化による絶縁層形成を検出していると考えられる。
- LBIC法よりもEL法の方が分解能が高く、より多くの劣化点を検出できた。
 - より初期の段階の劣化を検出できる。

まとめ

- 有機薄膜太陽電池の異常検出法として、EL測定を初めて導入し、その有効性を示した。
 1. EL測定による異常箇所特定とその異常箇所のTEM観察から不具合の原因を明らかにした。

	異常箇所	原因
EL発光像(順バイアス)	ダークスポット	PEDOT:PSSの粒塊
リーク発光像(逆バイアス)	発光点	ITOの荒れ

2. 劣化セルでEL発光ダークスポットとLBIC異常スポットの一致を確認した。

本研究は、経済産業省のもと、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)から委託され実施したもので、関係各位に感謝いたします。