

アモルファス太陽電池の長期劣化 抑制法に関する考察

Consideration on Control Method Against the Long Period
Deterioration of the Amorphous Solar Cell

逸見次郎*
Jiro ITSUMI

Abstract

In the case of the amorphous solar cell, its coating thickness can be less than 1 μm , so a lower cost can be expected. On the other hand, early deterioration by light irradiation (Staebler-Wronski Effect) can be an important problem for practical use as electric power. S.W effect is a phenomenon where photo conductivity decreases by light irradiation, so its output of the generated electricity decreases more than 10% in several weeks. Even after that, it keeps decreasing little by little in proportion to the quantity of solar radiation and the time from sunrise to sunset.

To study this deterioration phenomenon, we set up amorphous solar cells outside and have kept recording to characteristic change over time. The date which was obtained showed that the output of generated electricity decreased greatly initially by light irradiation but it increased in summer and decreased in winter, on repeating this, it kept decreasing little by little. Perceiving this recovery effect by temperature increase in summer, we made convergent heat equipment and produced heat treatment by exposing the backs of deteriorated amorphous solar cells to converged sun light. As a result, the output of generated electricity recovered to the initial level.

Furthermore on the basis of the acquired result and some assumptions, the convergent heat method proved to be effective using a simulation.

Key words : Amorphous solar cell, Deterioration by light irradiation,
Anneal treatment, Model of control long period deterioration.

1. はじめに

2度にわたるオイルショックによりクローズアップされてきた、代替エネルギーの一つである太陽光発電の研究開発は実用化に向けて着実に進められている。さらに、太陽電池の効率向上や生産技術の改善などにより、1990年に我が国で生産された太陽電池は16.8 MWpと大幅に伸び、太陽電池価格も10年前は数万円/Wpしていたものが800円/Wpと我々の手の届くところにまでできている。なかでも、アモルファス太陽電池は民生用を中心に広い分野に適用され生産量の約7割を占めている。アモルファス太陽電池は、膜厚を1 μm 以下に薄くできるため低コスト化が図れる太陽電池として期待されている反面、光照射による初期劣化(Staebler Wronski Effect)が電力用として実用化するための

重要課題となっている。S.W効果は、光導電率が光照射によって減少するもので、数週間で十数%の発電出力が低下し、その後も日射量と日照時間とによって少しづつ低下(二次劣化)していく。

このような光劣化現象を抑制する方法として、i/n界面でのキャリア再結合の抑制、膜特性の制御や有効なバッシャーベーションの採用など物性面からまた、構造面では2層あるいは3層タンデム型や光閉じ込め型などの研究開発が進められている。

我々は、光劣化現象を検討するため屋外にアモルファス太陽電池を設置して、経時変化特性の観測を行ってきた。その結果、光照射を受けて初期に大きく低下した発電出力が夏期の温度上昇によって回復し、冬期に減少を繰り返しながら少しづつ低下していくデータが得られた。この夏期の温度上昇による回復効果に着目して、外部から直接加熱する集光加熱装置を試作した。試作装置を用いて、5年間ほぼ50%近くにまで低下していアモルファス太陽電

原稿受付 平成5年2月12日

*会員 熊本工業大学(〒860 熊本市池田4-22-1)

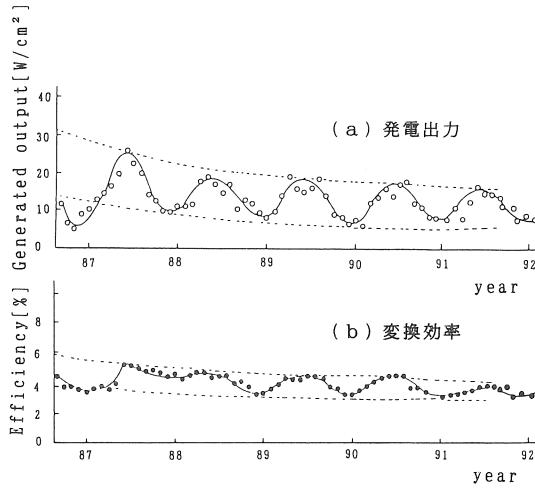


図1 アモルファス太陽電池の経時変化特性

池の発電出力を70%台にまで回復てきた。出荷時に近い出力にまで回復させるには、最適なアニール温度と時間の他にアニール周期の影響が大きいと判断し、シミュレーションを用いて予測した。その結果、発電出力が最も低い1月頃に年1回アニール処理すれば出荷時近くにまで回復すると共に、10年後の発電出力を倍以上に維持できることを示した。

2. 経時変化特性

光照射を受けて光劣化が進行していくアモルファス太陽電池の開放電圧、短絡電流、温度、日射量を日の出から日没までの日照時間帯を3分間隔で自動計測し、次の方針で検討した。

- ①発電出力は雨天、曇天日を除いて1日の日照時間帯で積分して1ヶ月毎に合計した。
- ②変換効率は日射計より入射光量を求めて太陽電池の面積を掛け発電出力で割って求めた。

図1(a) (b)は、86年9月から92年2月までに得られた発電出力と変換効率の経時変化特性である。86年9月に光照射を受けたアモルファス太陽電池の9月における発電出力は13[W]、10月、11月・と減少傾向を示し日射量の増加に伴って上昇し、87年7月頃にピークに達する。この様にアモルファス太陽電池の発電出力および変換効率は、太陽光スペクトルの季節変動と温度変化とによって劣化、回復を繰り返しながら少しずつ低下していく。測定から1年ほど経た88年冬期の発電出力を87年同期と比較した場合約5[W]、変換効率は0.86[%]上昇している。また、87年夏期における発電出力および変換効率には大幅な上昇が見られ89、90年夏期にも上昇が見られる。高い上昇率を示した87年夏期の気象状況は、夏期平均の日射量4[kW/m²]を上回り5.2[kW/m²]にま

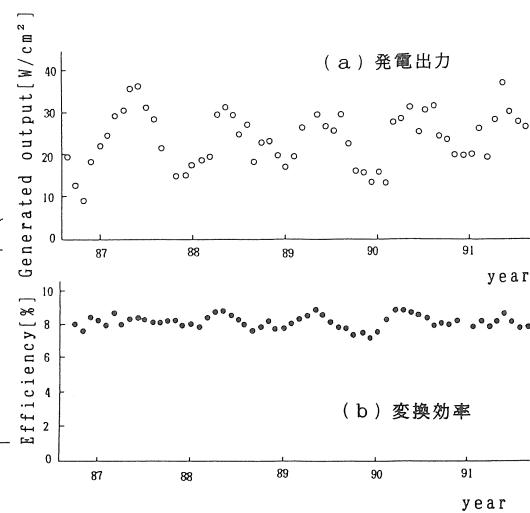


図2 単結晶太陽電池の経時変化特性

表1 太陽電池の仕様

Sample No.	Voltage Voc[V]	Current Isc[mA]	Power Pmax[W]	Efficiency η[%]	Cell type	Area [cm ²]
No.1~3	5.1	98	0.44	6.4	a-Si:H	100
No.4	5.1	95	0.43	6.4	//	//
No.5~7	5.1	95	0.43	6.4	//	//
No.8	5.1	98	0.44	6.4	//	//
No.9	0.56	1[A]	0.45	9.1	S1	100

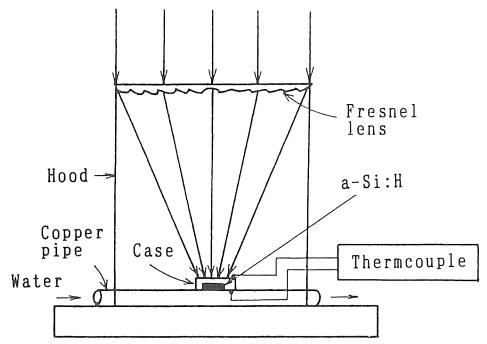
た、太陽電池裏面で測定した温度は60°C(内部では100°C前後と思われる)に達していた。この高い温度により、86年10月～11月にかけて初期劣化した特性がアニールされて光照射時に近い特性にまで回復したものと考えられる。ここで、86年9月と10月に得られた1ヶ月の平均発電出力を、日射量および周囲温度がほぼ等しいとして求めた初期劣化率は約19.3%であった。また、二次劣化についてはさらに長期にわたる観測を必要とする。

図2(a) (b)は、単結晶太陽電池の経時変化特性を示したもので、86年9月から91年8月までのデータには劣化現象は見られない。また、表1は測定に用いた太陽電池仕様である。

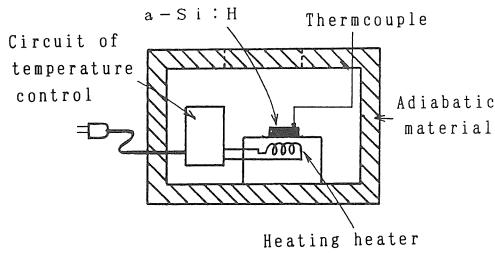
3. アニール処理法と処理後の特性

アモルファス太陽電池の光劣化が止る原因として想定されることは、①出力がほぼ零に近付いた時。②欠陥の発生が何等かの原因により止った時。③劣化速度と熱による回復速度とがバランスした時と考えられる。①②は太陽電池の内部現象に大きく関わってくることからここでは扱わない。

本研究は5年間にわたる経時変化特性結果より、夏期の温度上昇によるアニール効果に着目して、外部から直接アニール処理が可能な集光加熱装置を試



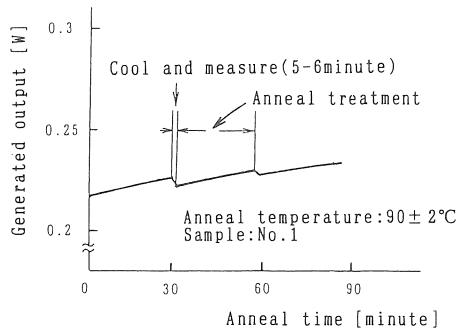
(a) 集光加熱装置

(b) 恒温槽
(c) アニール処理装置

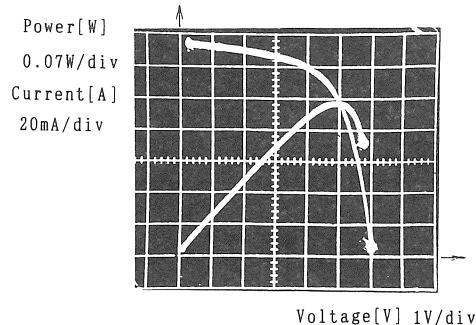
作した。この装置は、フレネルレンズ（ 48.5×62.5 cm、焦点距離135cm、厚さ2mm）で太陽光を集光し、集光点に劣化したアモルファス太陽電池を挿入したケースを設置して、ケースを加熱することによってアニール効果を得るものである（図3（a））。ケースにはプラスチックおよびアルミケースを用い、アニール温度を一定に保つために太陽電池裏面に銅パイプを敷いて冷却し、風や反射熱などの影響を避ける目的で装置全体をフードで囲った。同図（b）は、恒温槽で行ったアニール処理結果と集光加熱法による結果とを比較検討する目的で用いた。

アニール処理の手順は図4（a）に示すように、アニール温度一定の下で太陽電池を開放状態で30分あるいは60分間アニール処理する。処理後、強制冷却して裏面温度が35°C以下になった時点で、簡易測定器により電圧-電流、電圧-電力特性を測定する（同図（b））。冷却と測定に要する時間は5~6分、測定時の日射量は0.7~0.8 [kW/m²]である。測定後再びアニール処理、測定を数回繰り返し、発電出力が最大値に達した時点での処理を中止した。

図5（a）は、5年間の光照射により発電出力が0.22 [W]に低下した試料No.1を、アルミケース内でアニール温度90°C（○印）で処理した特性である。発電出力はアニール時間に比例して増加し180分附近で最大値（0.294 [W]）に達している。●印は、No.2を100°Cでアニール処理した結果で、120分附近で最大値（0.2



(a) アニール処理の手順

(b) アニール処理後のV-I特性例
図4 アニール処理方法

8 [W]）に達した。▲印は、No.4をプラスチックケース内で100°Cのアニール温度で行ったものである。最大値の発電出力は、No.2に対して8%増加し時間も30分短縮される。プラスチックケースでは、集光された12Sunの太陽光がケースを通して太陽電池表面に入射することから、加速劣化と回復効果とが同時進行しながら内部温度を上昇させた結果、アルミケースに比べて高い回復効果が得られ時間が短縮されたものと考えられる。しかし、最大値到達後、さらにアニールを続行すると加速劣化速度が回復速度を上回り出力は低下傾向を示す。通常行われている加速劣化は、20Sun以上のパルス光を数時間にわたって開放状態の太陽電池に直接照射して行われている。集光加熱法では、12Sunの連続光を半透明なプラスチックケースを通して、30分あるいは60分間照射して行なっていることから、回復速度が加速劣化速度より十分大きいと考えられる。図5（b）は、試料No.5~8を恒温槽でアニール処理した特性で、温度に比例して出力は増加していく、集光加熱法に比べて高い回復効果が得られアニール時間も短縮される。表2に2つのアニール処理法による各試料の結果をまとめた。表において、86年9月時点の発電出力0.44 [W]の試料No.3は、5年間の光照射で0.265 [W]にまで減少していたが、110

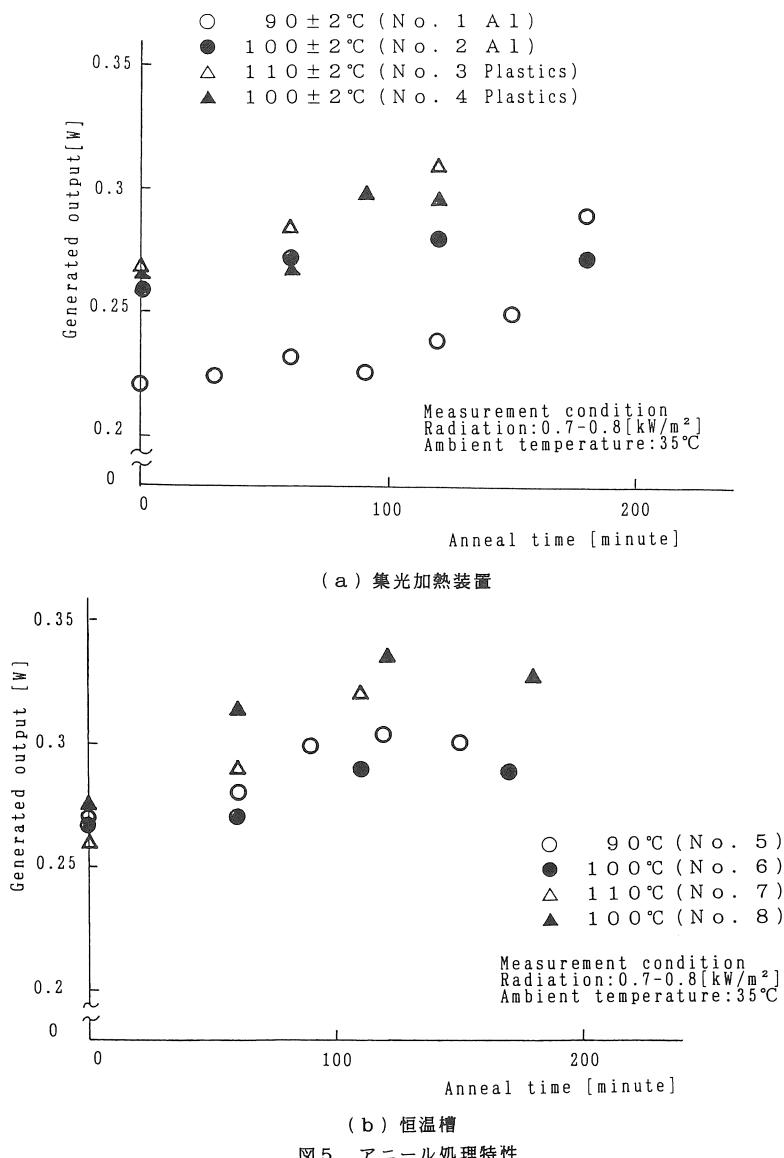


図5 アニール処理特性

°Cの温度下で120分アニール処理した結果0.315 [W]にまで回復している。このように、100~110°Cの温度下で120分程アニール処理すれば光劣化の進行を遅らすことができる。しかし、長期間の光照射により回復率は低い。高い回復率を得るにはアニール処理温度と時間の他にアニール周期が大きく影響するものと考えられる。

4. 長期劣化抑制モデル

最適なアニール温度と時間を設定すれば、光劣化の進行を遅らせることが可能な反面、長期間の光照射により太陽電池内部に新たな欠陥や回復しがたい部分が発生し回復率を低くする原因となっている。

アモルファス太陽電池の劣化過程は図6に示すように、初期劣化期間 (τ_1) と二次劣化期間 (τ_2) が存在する。図より、 τ_1 は劣化の進行が著しい期間であり、 τ_2 の期間は劣化が非常に小さいことから、光照射後の速い期間にアニールすれば高い回復率が期待できる。ここでは、5年間の屋外暴露試験データと集光加熱法によるアニール処理結果をもとに、次の仮定を設けてシミュレーションによりアニール周期の予測を行った。

- ①劣化の進行を減衰定数入の関数 $f(n) = \exp^{-\lambda n}$ とする。
- ②アニール処理後は減衰の度合いが大きくなる（初期劣化）ので、減衰定数入をアニール回数 n の等差

表2 発電出力の比較

Sample	Generated output at 9.8%	Generated output at 8.9%	Generated output after treatment	Anneal time and temperature	Recov- ery rate[%]
No.1	0.44 W	0.22 W (50%)	0.29 W	180分 90°C	67
No.2	0.44 " "	0.258 W (58.6%)	0.28 "	120 " 100 "	63.6
No.3	0.44 "	0.265 W (60%)	0.315 "	120 " 110 "	71.6
No.4	0.43 "	0.265 W (61.6%)	0.3 "	120 " 100 "	70
No.5	0.43 "	0.27 W (63%)	0.33 "	220 " 90 "	76.7
No.6	0.43 "	0.27 " "	0.29 "	120 " 100 "	67.4
No.7	0.43 "	0.26 " "	0.317 "	120 " 110 "	73.7
No.8	0.44 "	0.275 W (62.5%)	0.335 "	120 " 100 "	76.1
100[mW/cm²]		70-80[mW/cm²]	35-39°C		
25°C Measurement condition					

数列とする。

$$\lambda_n = \lambda + (n - 1) \gamma \quad (1)$$

ただし、 λ ：減衰定数、 γ ：増加因子

③回復率 α をアニール回数 n の減衰関数とする。

$$\alpha_n = \alpha \cdot \exp^{-\beta(n-1)} + 1 \quad (2)$$

ただし、 α ($1 < \alpha < \exp^{\lambda t}$)：初期回復率

β ：減衰因子（新たな欠陥の発生などによる）

光照射を受けて劣化が進行していたアモルファス太陽電池が、1回目のアニール処理によって回復する抑制特性 $g(1)$ は(3)式で与えられる。

$$g(1) = (\alpha + 1) \cdot \exp^{-\lambda t} \quad (3)$$

従って、 n 回目のアニール処理後における抑制特性 $g(n)$ は、

$$\begin{aligned} g(n) &= \prod_{k=1}^n (\alpha_k \cdot \exp^{-\lambda_k t}) \\ &= (\alpha \cdot \exp^{-\beta(n-1)} + 1) \cdot \exp^{-(\lambda + (\nabla - 1)\gamma)t} \cdot g(n-1) \end{aligned} \quad (4)$$

ただし、 $g(0) = 1$

の漸化式で表される。ここで、集光加熱法によるアニール処理結果から各定数を $\lambda = 0.01$ 、 $\alpha = 0.3$ 、 $\beta = 0.05$ 、時定数 $1/\lambda = 100$ として、5年間で発電出力が50%にまで低下したアモルファス太陽電池を初めてアニール処理した劣化抑制特性 $g(n)$ と劣化特性 $f(n)$ を図7(a)に示す。回復率が16.7%（発電出力は66.7%）と低いのは、長期間（60ヶ月）光照射されたことによるもので、40ヶ月に1回アニール処理すれば回復率19.7%、発電出力を80.2%にまで回復させることができる（図7(b)）。さらに、1年毎（12ヶ月）に発電出力の低下が著しい1月頃アニール処理すれば、図8(a)に見られるように出荷時近くにまで回復し初期劣化を10%以下に抑えることができる。このように、1年毎にアニール処理

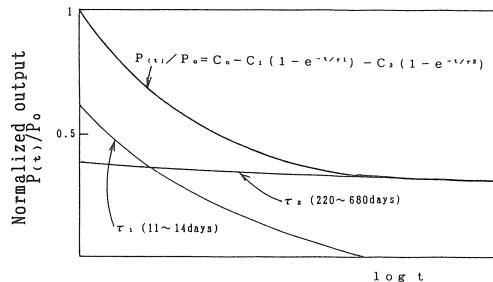
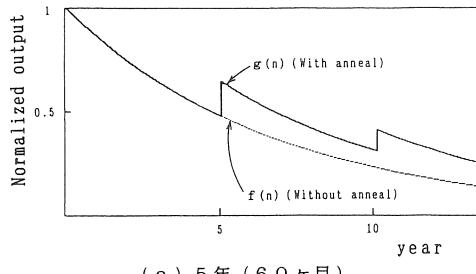
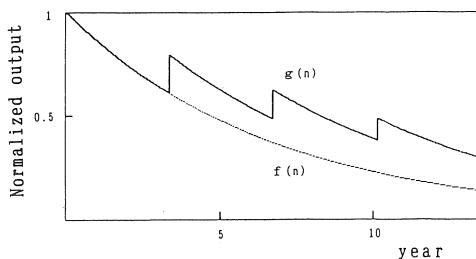


図6 アモルファス太陽電池の劣化過程



(a) 5年（60ヶ月）

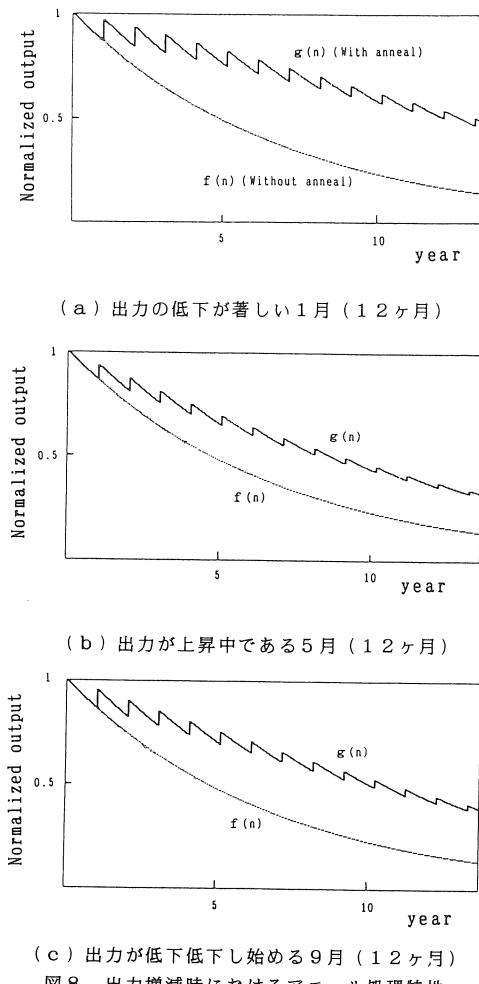


(b) 3年4ヶ月（40ヶ月）

を繰り返すことによって、5年後には1.6倍、10年後には倍以上の発電出力を維持することが可能となる。同図(b)は発電出力が上昇中である5月頃、また、(c)は低下しあはじめる9月頃にアニール処理を行った特性例である。

5. あとがき

光照射を受けて低下していく発電出力が、夏期の温度上昇によって回復する加熱効果に着目して、集光加熱装置を試作し、アモルファス太陽電池をケースに挿入してアニール処理を行った。その結果、100~110°Cのアニール温度下で120分程アニール処理すれば、光劣化の進行を遅らせることができた。しかし、長期間光照射を受け続けてきることにより、新たな欠陥部分の発生などから高い回復効果は期待できなかった。回復効果を高めるには、アニール周期の影響が大きいと考え、いくつかの仮定を



設けてシミュレーションを用いて予測した。その結果、発電出力の低下が著しい1月頃に毎年1回アニール処理すれば、10年後の発電出力を倍以上に維持できることが明らかとなった。

参考文献

- (1) D.L.Staebler and C.R.Wronski:Appl.Phys. Lett.31. 292 1977
- (2) M.Stutzmann,W.B.Jackson, and C.C.Tsai: Light-induced metastable defects in hydrogenated amorphous silicon: A systematic study. Phys.Review B Vol.32 p23-47 1985
- (3) 権田俊一監修:薄膜の作成・評価とその応用技術ハンドブック フジテクノシステム(株) 1986
- (4) 林豊:太陽電池開発の展望 電総研彙報 Vol.51 p2-6 1987
- (5) 津田、二宮、樽井、高浜、大西:アモルファスシリコンの高品質と太陽電池への応用 三洋技術報 Vol.20 No.3 p50-62 1988
- (6) 電気学会技術報告(II部):薄膜太陽電池の開発動向 薄膜太陽電池調査専門委員会編 1990
- (7) 大坂之雄:水素化アモルファス・シリコンにおける熱平衡と凍結欠陥モデル 個体物理 Vol.25 No.4 p39-43 1990
- (8) 逸見、安田:太陽電池の経年変化に関する一考察 太陽エネルギー学会・風力エネルギー協会合同研究会 11 1990
- (9) 特集・太陽電池IV:電総研彙報 Vol.55 No.1 p36-67 1991
- (10) 逸見、安田:アモルファス太陽電池特性劣化 電学全大 1535 1991
- (11) アモルファスセミナー実効委員会:第18回アモルファス物質の物性と応用セミナーテキスト 1991
- (12) 小長井:アモルファス太陽電池の高効率・高信頼化 応用物理 Vol.60 p1014-1017 1991
- (13) 逸見:アモルファス太陽電池の特性に関する考察 日本太陽エネルギー学会・風力エネルギー協会合同研究会 3 1991
- (14) 逸見:アモルファス太陽電池の出力特性 エネルギー・資源学会第11回研究発表 1-2 1992
- (15) 逸見:アモルファス太陽電池劣化抑制に関する考察 第3回高効率太陽電池ワーキング C7 1992
- (16) 逸見:太陽電池の長期劣化抑制法 日本太陽エネルギー学会・風力エネルギー協会合同研究会 13 1992
- (17) 逸見:アモルファス太陽電池の光劣化と回復効果 電学全大 1681 1993
- (18) J.Itsumi: The control method against the long period deterioration of the amorphous solar cell ISES SOLAR WORLD CONGRESS'93 BUDAPEST 1993-1 1993
- (19) 野田、逸見:アモルファス太陽電池劣化回復法 平成5年電気関係学会九州支部大会 261 1993