

透過型Cu₂OとSiを積層して 高効率・低コスト化に対応したタンデム太陽電池

Tandem Solar Cell Combining Transmission Type Cu₂O Solar Cell with
Si Solar Cell to Achieve High Efficiency and Low Cost

山本 和重 YAMAMOTO Kazushige 芝崎 聡一郎 SHIBASAKI Soichiro 中川 直之 NAKAGAWA Naoyuki

地球上に豊富に存在する銅(Cu)の酸化物である亜酸化銅(Cu₂O)を材料とした透過型Cu₂O太陽電池は、赤色光や赤外光を透過することから、太陽光発電で主流となっているシリコン(Si)太陽電池の上に積層することで、幅広い波長の光を電気エネルギーに変換でき、高いエネルギー変換効率(以下、効率と略記)を持つ太陽電池の実現が期待できる。

東芝は、限られた面積でも大出力が得られる超高効率発電用キーデバイスとして、ボトムセルに従来の結晶Si太陽電池を用い、トップセルに透過型Cu₂O太陽電池を用いた、高効率で低コストのタンデム太陽電池を開発している。今回、デバイスシミュレーションの結果から、理想効率が30%を超えることを確認した。また、独自の成膜技術を用いて透明電極上に高透過率かつ高結晶性のCu₂O薄膜を形成することに成功し、透過型Cu₂O太陽電池の発電を世界で初めて(注1)確認するとともに、これを用いてプロトタイプのタンデム太陽電池を試作した⁽¹⁾。

Attention is being focused on transmission type Cu₂O solar cells made from cuprous oxide (Cu₂O), which can be obtained using abundantly available materials and is able to transmit red and infrared light, as a promising candidate for solar photovoltaic (PV) generation. A Cu₂O solar cell laminated on a silicon (Si) solar cell is expected to achieve high efficiency through the conversion of light with a wider range of wavelengths into electric energy.

Toshiba has been developing a tandem solar cell composed of a transmission type Cu₂O solar cell laminated on a dominant crystalline Si solar cell with high efficiency and low cost as a key device for ultrahigh-efficiency solar PV generation that can achieve high electricity output even in a limited area. We have confirmed through simulations that this tandem solar cell achieves an ideal efficiency exceeding 30%. Applying our proprietary thin-film fabrication techniques, we have also succeeded for the first time in the world in forming an electricity-generating transmission type Cu₂O solar cell on a transparent electrode, and have fabricated a prototype tandem solar cell using this Cu₂O solar cell.

1. まえがき

我が国で、太陽光発電による余剰電力の固定価格買取制度がスタートして10年がたつが、その間に電力の自由化や買い取り価格の下落などの変化が起り、今後は、太陽電池と蓄電池を組み合わせた自家消費システムや、地域ごとの分散電源、これらを統合して電力需給バランスを調整するエネルギーリソースアグリゲーションなど、新しいエネルギー事業が立ち上がることが予想される。今後、太陽光発電を家庭、地域、及び社会全体に広く普及させるには、限られた面積でより高効率に発電させるとともに、太陽電池をより作りやすく、より低コストにしていかなければならない。

東芝は、高効率、少製造工程、及び低発電コストを同時に実現する新型太陽電池として、透過型Cu₂O太陽電池を結晶Si太陽電池の上に積層した、タンデム太陽電池の

開発を進めている。ここでは、まず当社が開発しているタンデム太陽電池の特長と現状の課題を述べる。次に、透過型Cu₂O太陽電池を実現するためのキー技術である透明電極上へのCu₂O薄膜形成技術について述べた後、透過型Cu₂O太陽電池と結晶Si太陽電池を使って実際にタンデム太陽電池を構成し、初期目標の効率20%を超える良好な特性が得られたことについて述べる。

2. タンデム太陽電池の特長と現状の課題

タンデム太陽電池は、太陽光が直接入射する上層側の太陽電池であるトップセルと、下層側の太陽電池であるボトムセルから成り、両者は電氣的に絶縁され、4端子構造となっている(図1(a))。タンデム太陽電池が単体太陽電池を上回る高効率な発電を実現できる理由は、これらのセルにより、単体太陽電池と比べて幅広い太陽光の波長成分を電気エネルギーに変換できるためである。トップセルに用いるワイドギャップ半導体が、短波長光を吸収して発電し、ボトムセ

(注1) 2019年1月時点、透過型Cu₂O太陽電池として、当社調べ。

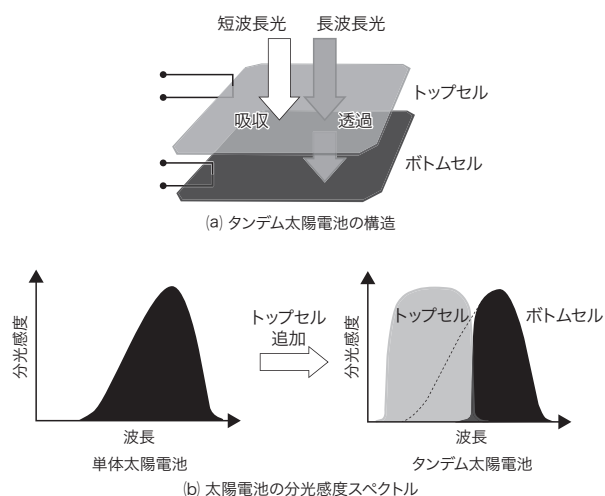


図1. タンデム太陽電池の構造と分光感度特性

トップセルとボトムセルが電氣的に絶縁された4端子構造であり、トップセルが短波長光に対して高感度であることから、単体のSi太陽電池に比べて幅広い波長の光を電気エネルギーに変換できる。

Structure and spectral sensitivity characteristics of tandem solar cell

ルに配したナローギャップ半導体が、トップセルを透過した長波長光を吸収して発電する(図1(b))⁽²⁾。

現在は、ガリウムヒ素半導体などのIII-V族半導体太陽電池を結晶成長技術で積層化したタンデム太陽電池が製品化されており、市販の結晶Si太陽電池と比べて1.5倍から2倍高い、効率32～33%といった値が報告されている⁽³⁾。ただし、製造コストが結晶Si太陽電池に対して数百倍から数千倍程度高いため、用途は宇宙衛星向けなどに限定されている。

3. 透過型 Cu₂O 太陽電池をトップセルに用いたタンデム太陽電池の特長

タンデム太陽電池の開発にあたり、ボトムセルには結晶Si太陽電池を用いた。その理由は、長波長光で高効率に発電し、ワット単価が低く、太陽電池としての技術完成度が高いからである。一方、トップセルは、原理的にはワイドギャップ半導体ならばどの材料系を適用することも可能だが、Cu₂O太陽電池とした理由は、以下の二つの特長を備えているからである。

一つ目の特長は、Cu₂Oの主成分であるCuと酸素は地球上に豊富に存在し、かつ太陽電池としての層構成が単純で、しかも液晶などで使われる大面積用の成膜装置が転用可能であるため、太陽電池を安価に製造できる点である。このため、製造コストの指標であるワット単価(太陽電池の

製造コストを発電量で除した値)は、結晶Si太陽電池よりも低い値を達成するポテンシャルを持つ。

二つ目の特長は、ボトムセルの結晶Si太陽電池が持つ分光感度とのオーバーラップが少ない点である。Cu₂O太陽電池は、波長600 nm付近を境に、それよりも短波長側の紫外から黄色までの光を吸収して発電し、長波長側の赤から赤外光は全て透過する。このため、透過光強度が高く、ボトムセルの結晶Si太陽電池を、単体で使用する場合の80～90%程度の高効率で発電させることが可能になる。

4. 新型タンデム太陽電池の試作と評価方法

4.1 透過型 Cu₂O 太陽電池の作製プロセス

従来研究されてきたCu₂O太陽電池⁽⁴⁾は、裏面電極に金電極を用いるため、光透過性がなかった。Cu₂O太陽電池をタンデム太陽電池のトップセルに適用するには、電極を両面とも透明電極化することが必須である。

作製した透過型Cu₂O太陽電池(図2)の小型セルは、ガラス基板上に裏面透明電極、p型Cu₂O層、n型ZnGeO(ZGO:亜鉛ゲルマネート)層、第2n型層、表面透明電極、金属集電極、反射防止膜を順次積層した構造で、金属集電極以外は、全て酸化物質層から成る太陽電池である。

裏面透明電極上へのp型Cu₂O層の成膜は、Cuターゲットを用い、酸素ガスを添加した反応性スパッタリング法で行った。p型Cu₂O層とヘテロpn接合を形成するn層には、n型ZGOを用いた。n型ZGOは、原子層堆積法により成膜した。その後、Cu₂OとZGOのpn接合上に第2n型層、表面透明電極、金属集電極、反射防止膜を順次形成した。

反射防止膜	金属集電極
表面透明電極	
第2n型層	
n型ZGO層	
p型Cu ₂ O層	
裏面透明電極	
ガラス基板	

図2. 透過型 Cu₂O 太陽電池のセル断面構造

透明電極上に、異相や光学散乱の少ない高結晶性Cu₂O薄膜を形成する技術を確立した。

Cross-sectional structure of transmission type Cu₂O solar cell

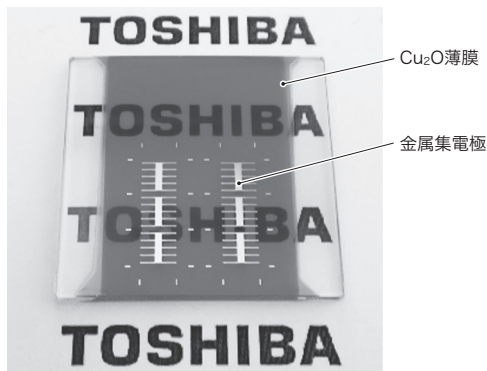


図3. 透過型Cu₂O太陽電池

紫外から黄色までの波長の光を吸収して発電し、赤色から赤外光までの波長の光は透過するため、裏の文字が透けて見える。

Prototype transmission type Cu₂O solar cell

図3は、透過型Cu₂O太陽電池として試作した小型セルの外観写真を示す。太陽光を吸収するCu₂O薄膜は、透明なオレンジ色で、そのほかの層は、金属集電極を除いて無色透明であるため、透過型Cu₂O太陽電池は、明瞭な光透過性を備えている。

4.2 透過型Cu₂O太陽電池及びこれをトップセルに用いたタンデム太陽電池の評価方法

透過型Cu₂O太陽電池や、これをトップセルとしたタンデム太陽電池の電流密度(*J*)–電圧(*V*)特性は、AM (Air Mass) 1.5^(注2)の疑似太陽光を照射して評価した。タンデム太陽電池としての測定は、試作した透過型Cu₂O太陽電池と市販の結晶Si太陽電池を積層した構成で行った。トップセルとボトムセルの*J-V*特性を独立に測定する4端子法で測定し、両者の効率を合計してタンデム太陽電池の効率を求めた。

5. 結果及び考察

5.1 透明電極上へのCu₂O薄膜形成技術

Cuと酸素の反応生成物には、酸素量と温度に依存して、Cu、Cu₂O、酸化銅(CuO)の3種類が存在することが知られている⁽⁵⁾。Cu₂Oは、亜酸化銅という名のとおり準安定相であるため、供給する酸素量が多くても少なくても、Cu₂O薄膜内部に異相としてCuOやCuが形成され、効率や透過率の低下要因になる。そこで、Cu₂O薄膜形成時の基板温

(注2) 太陽光が地上に届くまでに通過する大気量。AM0は大気の通過がない大気圏外、AM1は地上に垂直入射した際の太陽光スペクトルを表し、太陽光発電量の測定では、AM1.5が標準的に使用されている。

度と酸素ガス流量に対する組成を詳しく調べ、透明電極上にCu₂O単相薄膜が結晶成長する成膜条件を見いだした。

成膜実験では、透明電極上にCu₂O薄膜の形成を試みたが、基板温度が高いと、供給したCuや酸素と透明電極とが反応し、電極劣化が生じることが分かった。そこで、まず透明電極が劣化しない基板温度を探し、次に酸素ガス流量依存性を調べた。

図4は、酸素ガス流量を変化させて作製した裏面透明電極上Cu₂O薄膜の透過スペクトルと、これらの透過スペクトルから求めた波長600～1,200 nmの範囲における平均透過率と酸素ガス流量との関係を示している。

Cu₂Oの光学吸収端は、波長600 nm付近にあるため、薄膜がCu₂O単一相の構成ならば波長600 nmより長波長領域で高い透過率を示すはずだが、実際には酸素ガス流量によって長波長側の透過率は変化し、最適酸素ガス流量から外れると透過率が大きく減少した。X線回折分析から、最適酸素ガス流量より少ない場合は、薄膜内部に異相としてCu相が混入し、多い場合はCuO相が混入することが分かった。

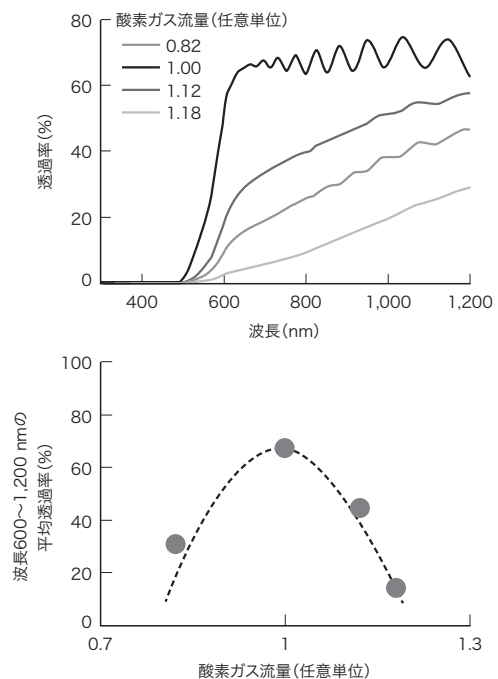


図4. Cu₂O薄膜の透過スペクトル及び平均透過率と膜形成時の酸素ガス流量依存性

酸素ガス流量を適正化して、波長600 nmより長波長の領域で最大透過率を得た。

Dependence of transmission spectra and average transmittance of Cu₂O thin films on oxygen gas flow rate

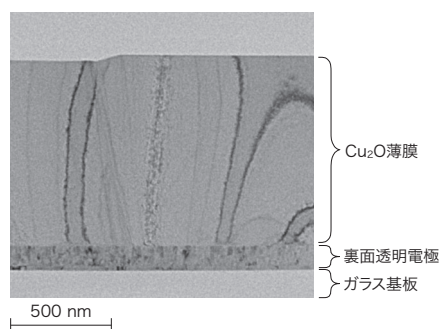


図5. 透明電極上Cu₂O薄膜の透過電子顕微鏡像

試作したCu₂O薄膜は、一つ一つの結晶粒が膜厚方向に貫通した多結晶薄膜である。

Transmission electron microscope image of Cu₂O thin film on transparent electrode

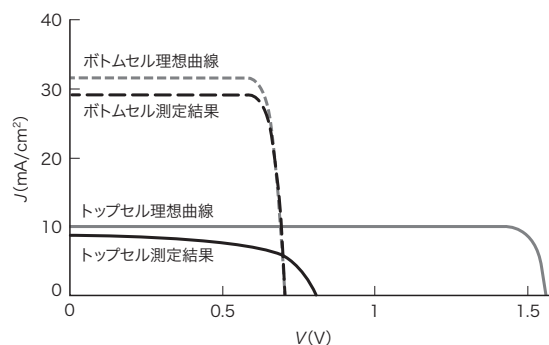


図7. トップセルとボトムセルのJ-V特性

プロトタイプ太陽電池のJ-V特性の測定結果と、デバイスシミュレーションによって求めたトップセルとボトムセルの理想的なJ-V特性を示す。

Current density vs. voltage (J-V) characteristics of top and bottom cells

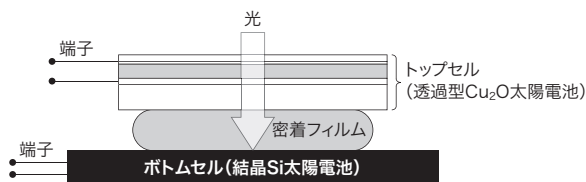


図6. 試作したプロトタイプ タンデム太陽電池の断面構造

トップセルとボトムセルの間に密着フィルムを挿入し、空気層を排除して光学反射を低減した4端子構造のプロトタイプを試作した。

Cross-sectional structure of prototype tandem solar cell

図5は、最適条件で透明電極上に成膜したCu₂O薄膜の透過電子顕微鏡像である。写真から、Cu₂O薄膜は、一つ一つが膜厚方向に貫通した数μmオーダーの結晶粒から成る、高品質な多結晶薄膜であることが確かめられた。

このように、成膜プロセスの基板温度と酸素ガス流量の条件を適正化することで、透明電極上に異相や光学散乱の少ない高結晶性Cu₂O薄膜を再現性良く作製する技術を確認した。

5.2 プロトタイプのタンデム太陽電池の特性

今回測定した、プロトタイプのタンデム太陽電池の構成図を図6に示す。トップセルの透過型Cu₂O太陽電池と、ボトムセルの市販結晶Si太陽電池の間には、空気層を排除して光学反射を低減するための密着フィルムを挿入した。この構成で特性を評価した結果、透過型Cu₂O太陽電池トップセルの発電を、世界で初めて確認した。更に、透過光での結晶Si太陽電池ボトムセルの発電も確認できた。

図7に、トップセルとボトムセルのJ-V特性の実測値とともに、デバイスシミュレーションによって求めた理想的特性を

表1. タンデム太陽電池、トップセル、及びボトムセルの効率

Comparison of measured and calculated values of efficiency of top and bottom cells and tandem solar cell

項目	効率(測定値)	理想効率(計算値)
タンデム太陽電池 (%)	22.0	33.0~35.0
トップセル (%)	4.4	14.0~16.0
ボトムセル (%)	17.6	19.0

示す。また、表1には、この結果から得られたタンデム太陽電池の理想効率を示している。当社が開発中のタンデム太陽電池は、原理的に30%を超える超高効率化が可能であることが分かる。プロトタイプタンデム太陽電池の効率は、トップセル効率の4.4%とボトムセル効率の17.6%の合計値であり、初期目標効率である20%を超える22.0%という良好な結果が得られた。

5.3 タンデム太陽電池の理想効率と今後の課題

図7において、プロトタイプのタンデム太陽電池の測定結果を理想曲線と比較した結果、タンデム太陽電池の現在の効率を制限しているのはトップセルであり、電圧が不足していることが分かった。トップセルの電圧が小さくなったのは、効率を支配するpn接合において、n型ZGO層膜質のZn/Ge組成比などに問題があり、pn接合にエネルギー的なミスマッチが生じていることが主原因である(図8)。今後、トップセルのn型ZGO層を改善することで、理想効率の実現に向けて更なる高効率化を目指す。

一方、ボトムセルについては、トップセルと比べると測定結果と理想曲線の乖離(かいり)は小さいものの、電流値が若干少ないことが分かった。この原因は、トップセルの現行

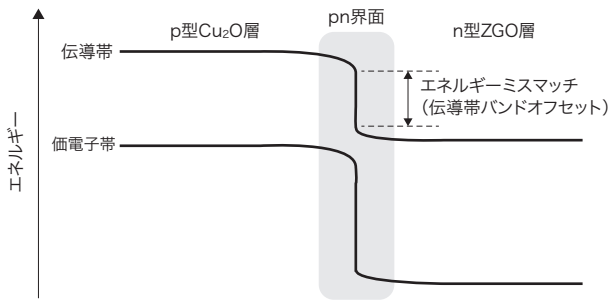


図8. トップセルのpn接合領域のエネルギー準位

Cu₂Oトップセルのpn界面には、効率の阻害要因となる、伝導帯バンドオフセットが存在する。

Energy level diagram at pn junction of top cell

透過率(79%)が理想透過率(85%)に対して僅かに足りないため、ボトムセルに入射する光強度が不足して光電流が減少したためである。今後、トップセルの光学設計を適正化して透過率改善を図り、ボトムセルの理想効率の達成を目指す。

30%を超える理想効率を実現する超高効率化に向けて、透過型Cu₂O太陽電池のn型ZGO層の改善に、今後注力していく。

6. あとがき

限られた面積でより高効率に発電し、より作りやすく、より低コストの新型タンデム太陽電池の実現に向けて、トップセルとしてキーデバイスである透過型Cu₂O太陽電池の開発に取り組み、タンデム構造で初期目標の効率20%を超える特性を得た。今後は、透過型Cu₂O太陽電池の特性を更に向上させ、効率30%を超える、安価で革新的な超高効率太陽電池の実現を目指す。

太陽電池の効率が30%を超えると、太陽光エネルギーで動く自動車や電車など、これまで小説などに登場する空想の産物とされていたものが、先端的な製品として実現する可能性が高まる⁶⁾。また、透過型Cu₂O太陽電池は、タンデム太陽電池以外にも、太陽電池単体としての利用価値も考えられ、農業と組み合わせたソーラーシェアリングや、建物の窓などの採光型建材など新たな用途が広がる。

当社の持つ技術力を駆使し、新型太陽電池の早期実現と、太陽光発電の新たな市場開拓を目指していく。

文献

- (1) 東芝. “プレスリリース”. 東芝. <http://www.toshiba.co.jp/rdc/detail/1901_01.htm>, (参照 2019-01-22).
- (2) Sze, S. M. Physics of Semiconductor Devices. 2nd ed., John Wiley & Sons, 1981, 868p.
- (3) Green, M. A. et al. Solar cell efficiency tables (version 52). Prog. Photovolt. Res. Appl. 2018, 26, 7, p.427-436.
- (4) Minami, T. et al. Efficiency enhancement using a Zn_{1-x}Ge_xO thin film as an n-type window layer in Cu₂O-based heterojunction solar cells. Appl. Phys. Express. 2016, 9, 5, p.052301-1-052301-4.
- (5) Li, J. et al. Oxidation and reduction of copper oxide thin films. J. Appl. Phys. 1991, 69, 2, p.1020-1029.
- (6) Koyuncu, T. Practical Efficiency of Photovoltaic Panel Used for Solar Vehicles. IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 2017, 83, p.012001-1-012001-8.



山本 和重 YAMAMOTO Kazushige

研究開発本部 研究開発センター
トランスデューサ技術ラボラトリー
応用物理学会会員
Transducer Technology Lab.



芝崎 聡一郎 SHIBASAKI Soichiro, Ph.D.

研究開発本部 研究開発センター
トランスデューサ技術ラボラトリー
博士(工学) 応用物理学会会員
Transducer Technology Lab.



中川 直之 NAKAGAWA Naoyuki, Ph.D.

研究開発本部 研究開発センター
トランスデューサ技術ラボラトリー
博士(工学) 応用物理学会会員
Transducer Technology Lab.