

**SPring-8グリーンエネルギー研究会(第3回)**

**～ 太陽電池の最前線～**



平成22(2010)年7月30日

## **ハイブリッド型太陽光・熱利用電池の研究開発**

---

**大阪府立大学 工学研究科  
化学工学分野  
クラスター制御工学グループ  
津久井 茂樹:**

# 緒言

再生可能エネルギー  
→太陽エネルギーが注目

太陽電池  
照明

光  
エネルギー



熱  
エネルギー

暖房  
給湯  
熱電素子

従来の太陽エネルギーの利用は  
太陽の光エネルギーと熱エネルギーを別々に利用

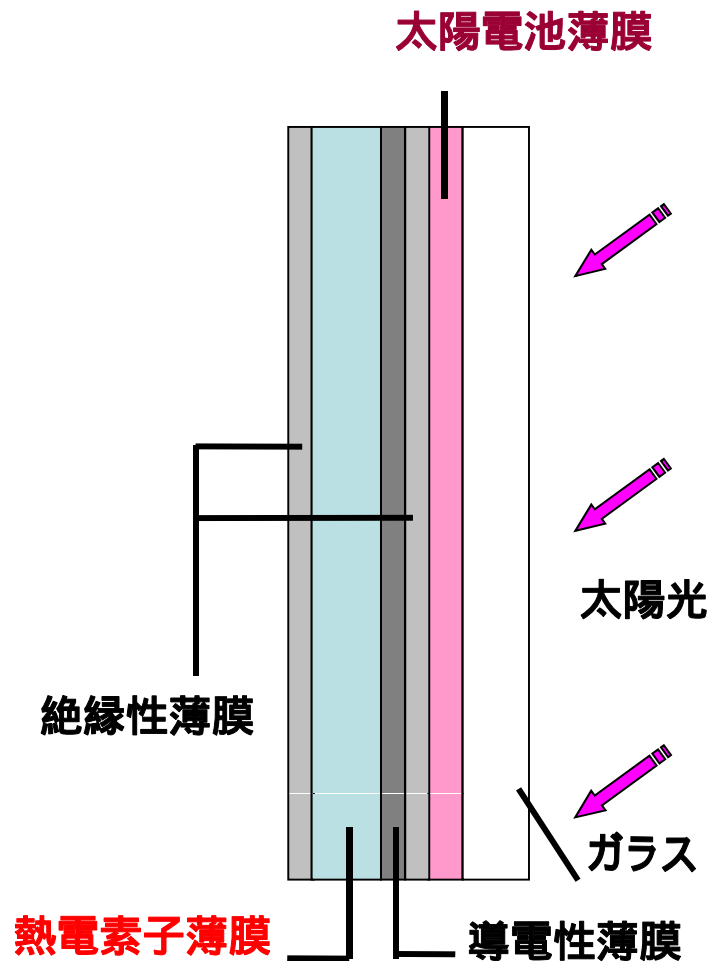
光と熱を電力に換える機能性薄膜を作製

# 本研究の目的について

	太陽電池薄膜	熱電素子薄膜	ハイブリッド型素子
従来の研究	<ul style="list-style-type: none"> <li>・MBE(分子線蒸着)法により作製</li> <li>・変換効率は0.002%</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・PLD法により作製</li> <li>・組成依存性と膜厚依存性を評価</li> <li>・熱効率の算出</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・太陽電池薄膜、熱電素子薄膜等の積層化に成功</li> <li>・出力を測定</li> </ul>
問題点	<ul style="list-style-type: none"> <li>・変換効率が低い</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・組成ズレが起きる</li> <li>・導電率が低い</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・薄膜の接着性が悪い</li> <li>・積層素子内の熱分布の評価が行われていない</li> </ul>
本研究の目的	<ul style="list-style-type: none"> <li>・PLD法で作製し、基板温度の影響やレーザーフルエンスの影響を検討し、最適な製膜条件を導く</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・過去の最適条件で熱電素子薄膜を作製</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・接着性の向上させるため新たな導電性薄膜を用いる</li> <li>・熱解析を行い、ゼーベック係数の評価を行う</li> </ul>

システム効率の向上を目指す

# 提案するシステム



## 光エネルギー利用

(1) 太陽電池による発電

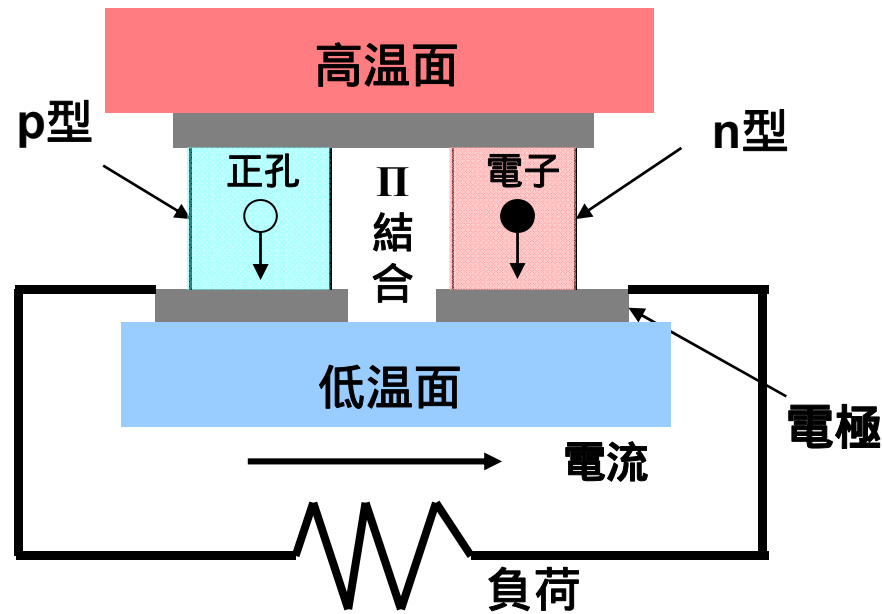
## 熱エネルギー利用

(2) 熱電素子で発電  
(ゼーベック効果)

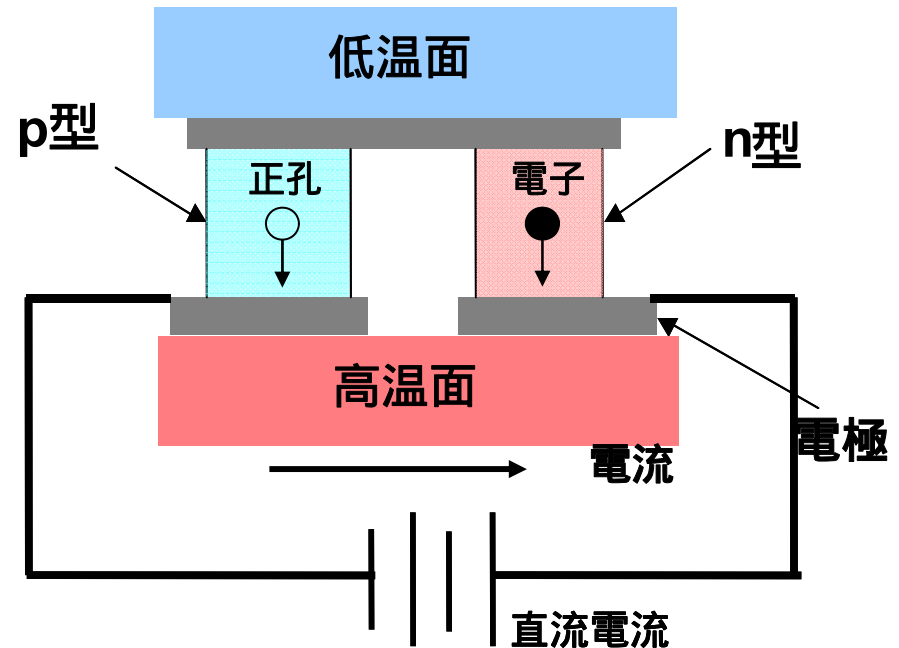


発電効率アップ

# 熱電素子とは



(a) ゼーベック効果  
発電作用



(b) ペルティエ効果  
加熱・冷却作用

# 熱電性能の評価式・熱電材料

熱電素子の出力因子 (PF)

$$PF = S^2$$

$S$ : ゼーベック係数 [V/K],  $T$ : 絶対温度 [K],  
 $\sigma$ : 電気伝導率 [S/m]

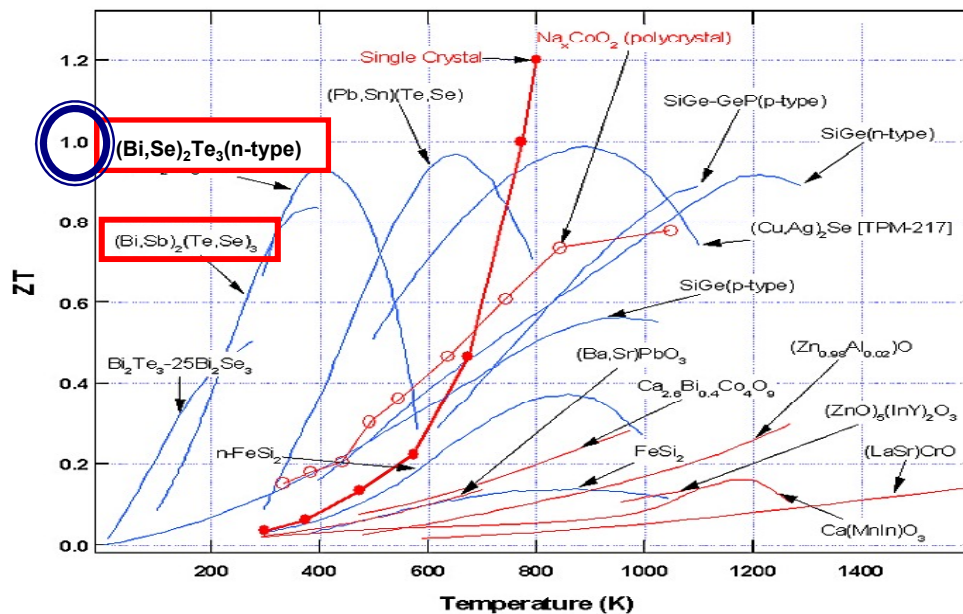
ゼーベック係数

$$S = V / \Delta T$$

$V$ : 熱起電力 [V]

$\Delta T$ : 温度差 [K]

熱電素子材料  
Te化合物の $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ は  
室温付近で高い熱電特性を示す



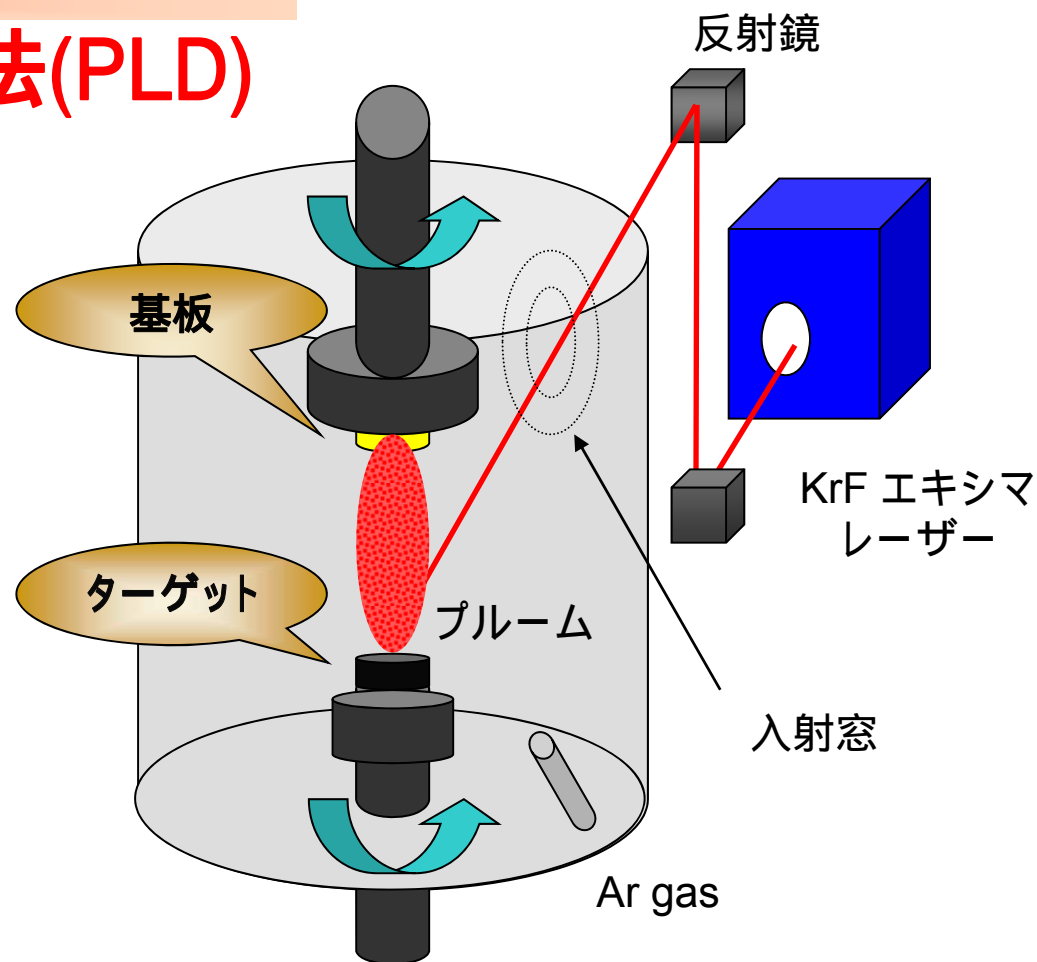
高い出力因子の熱電素子  
薄膜の作製を試みる

# 作製法

## パルスレーザー堆積法(PLD)

### 実験条件

基板温度  
レーザーフルエンス  
Ar ガス圧  
繰り返し周波数  
ショット数

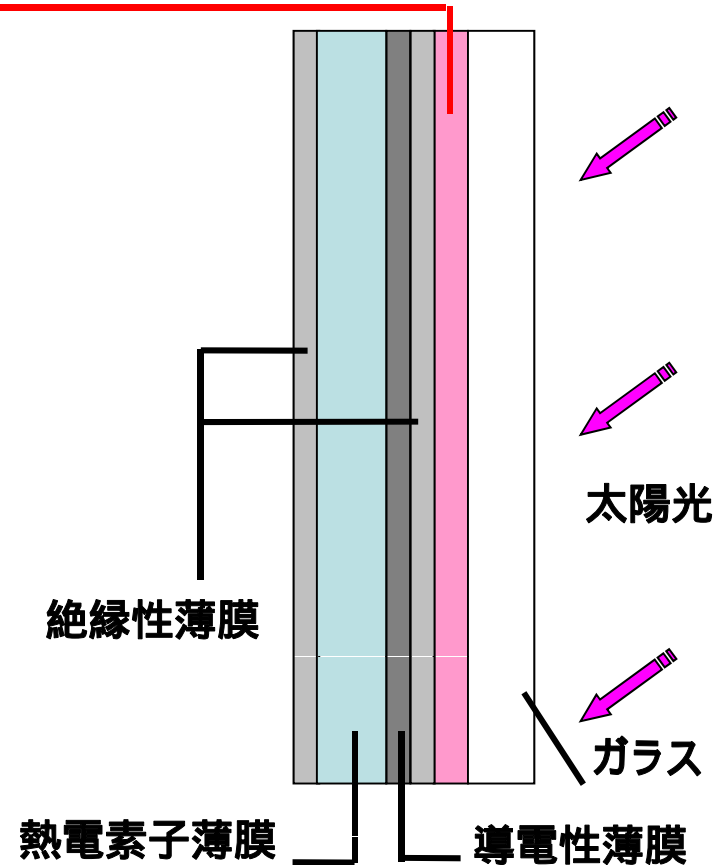


どんな固体物質でも利用可能  
ターゲットとほぼ同じ組成の膜  
真空中・大気中での成膜が可能

# 発表手順

## 2. 積層化への準備

- A. 太陽電池薄膜
- B. 熱電素子薄膜
- C. 絶縁性薄膜
- D. 導電性薄膜

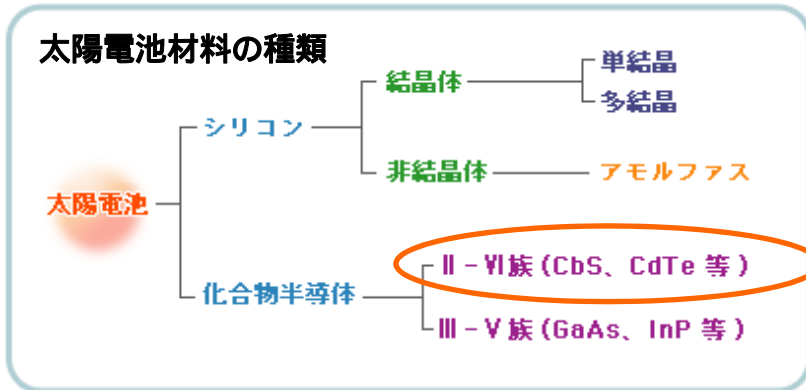


## 3. 積層化

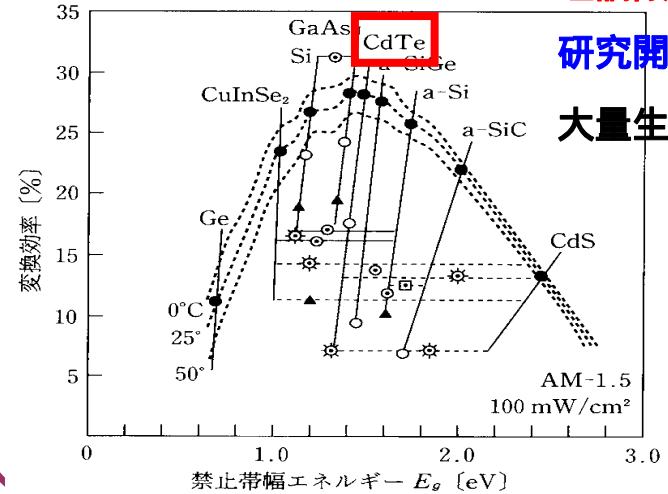
- ・ハイブリッド型太陽光利用薄膜素子の作製
- ・熱解析



# 太陽電池材料について



## 太陽電池の変換効率



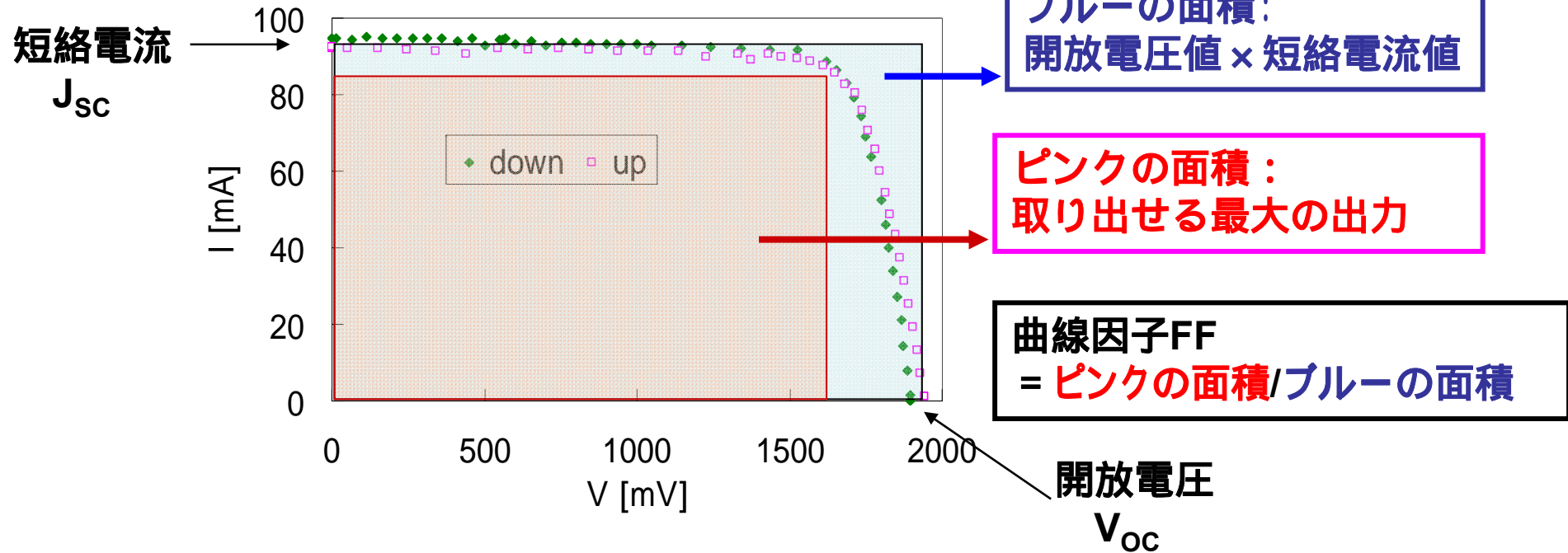
## 太陽電池材料および発電可能量

材料	タイプ	厚み (μm)	変換効率 (%)	構成元素	元素1g当たり PV出力(W/g)	資源量 (10 <sup>8</sup> t)	最大可能発電量 (GW)
結晶シリコン (c-Si)	ウェーハ 薄膜	200	20	Si	0.10 0.75	∞	∞
		20	15				
アモルファスシリコン (a-Si)	薄膜	0.7	10	Si (H)	19	∞	∞
InP	ウェーハ 薄膜	200 2	25	In	0.33 26	1.68	0.56 45
GaAs	ウェーハ 薄膜	200 2	20	Ga (As)	0.49 39	110	54 4310
CuInSe <sub>2</sub>	薄膜	2	15	In Se (Cu)	38 28	1.68 83	64 2290
CdTe	薄膜	2	15	Cd Te	27 24	555 22	15100 526
Ge	ウェーハ 薄膜	200	15	Ge	0.14 60	4.4	0.62 250
		0.5	15				

参考文献 鯉沼秀臣「太陽電池発電は真に地球環境・エネルギー問題を解決できるか—カギを握る化学技術—」, 現代化学, 2009年3月号 p.23

# A. 太陽電池のセル効率について

市販の太陽電池のI-V特性



## 太陽電池セル効率の算出式

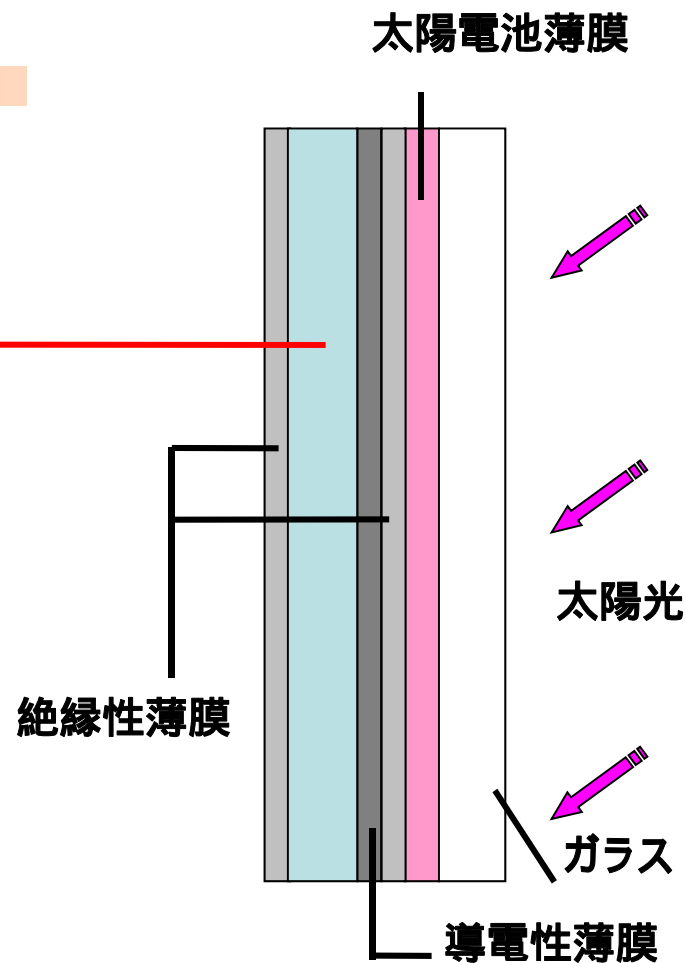
$$\eta = \frac{\text{太陽電池からの出力} \times 100}{\text{太陽電池に入った太陽エネルギー}} = V_{oc} \times J_{sc} \times FF \times 100 / D_s [\%]$$

〔 Voc:開放電圧 , Jsc:短絡電流 , FF:曲線因子 ,  
Ds:太陽光エネルギー密度 (=100mW/cm<sup>2</sup>) 〕

# 発表手順

## 2.積層化への準備

- A.太陽電池薄膜
- B.熱電素子薄膜**
- C.絶縁性薄膜
- D.導電性薄膜



## 3.積層化

- ・ハイブリッド型太陽光利用薄膜素子の作製
- ・熱解析

# B. 熱電素子薄膜 作製法

## パルスレーザー堆積法(PLD)

熱電素子薄膜

(Bi-Te系)

室温程度の

低温でも高い

熱電変換効率を示す

### 実験条件

基板温度

375

レーザーエネルギー

40 mJ

Ar ガス圧

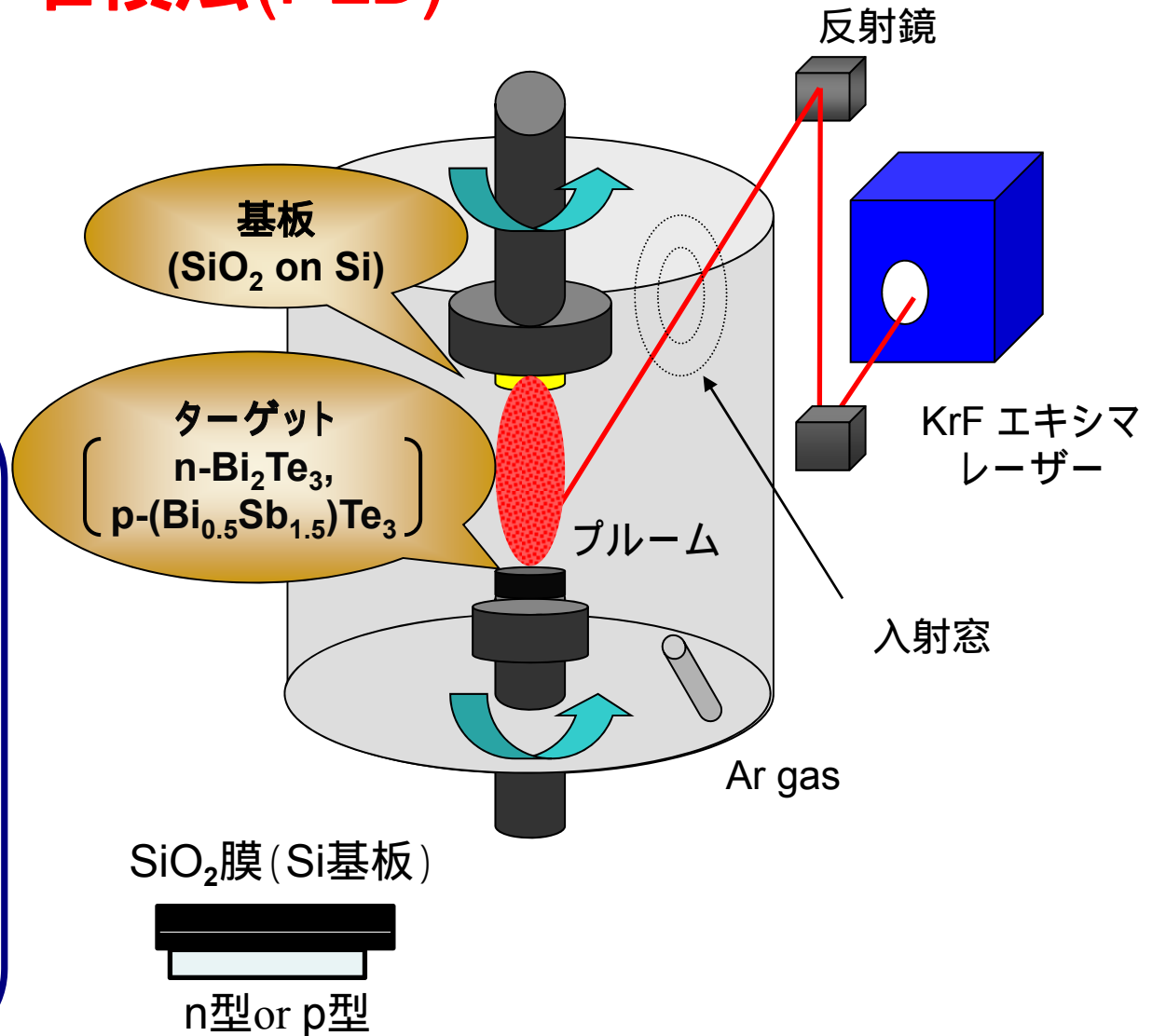
6.67 Pa

繰り返し周波数

10 Hz

ショット数

40000 shot



# 熱電性能の評価式・熱電材料

ゼーベック係数

$$\alpha = V/\Delta T$$

$V$ : 熱起電力 [V]

$\Delta T$ : 温度差 [K]

熱電素子の出力因子 (Power Factor; PF)

$$PF = \alpha^2$$

$\alpha$ : ゼーベック係数 [V/K],  $T$ : 絶対温度 [K],

$\sigma$ : 導電率 [S/m]

## 作製した熱電素子薄膜の物性値

	$\alpha$ ( $\mu\text{V/K}$ )	$\sigma$ (S/m)	PF ( $\text{mW/m}\cdot\text{K}$ )
n:Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	- 53	$2.7 \times 10^5$	0.73
p:(Bi <sub>0.5</sub> Sb <sub>1.5</sub> )Te <sub>3</sub>	182	$3.2 \times 10^3$	0.11

SiO<sub>2</sub>膜 (Si基板)



n型 or p型

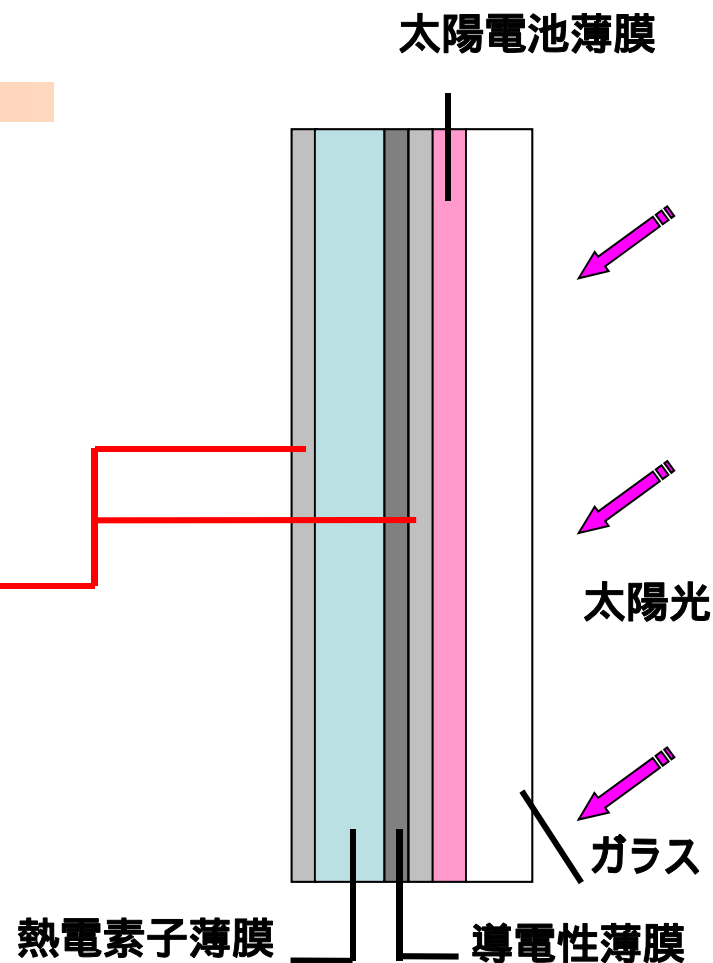
p型熱電素子薄膜のPFが低い原因は導電率が低いためと考えられる。組成分析を行った結果、p型薄膜は若干酸化していたため導電率が低くなっていると考えられる。

作製したn型、p型熱電素子薄膜を接続すると  
単位起電力 **235** (53+182)  $\mu\text{V/K}$ を得られると予想できる。  
膜厚は約8 $\mu\text{m}$ であった。熱伝導率は約1.5  $\text{W/m}\cdot\text{K}$  (バルク材)

# 発表手順

## 2.積層化への準備

- A.太陽電池薄膜
- B.熱電素子薄膜
- C.絶縁性薄膜
- D.導電性薄膜



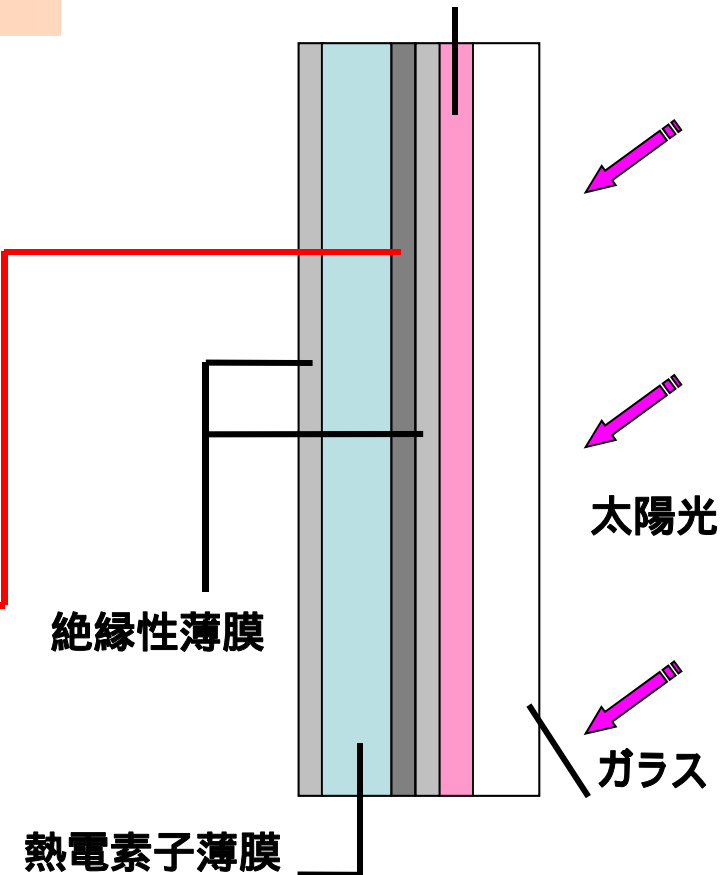
## 3.積層化

- ・ハイブリッド型太陽光利用薄膜素子の作製
- ・熱解析

# 発表手順

## 2. 積層化への準備

- A. 太陽電池薄膜
- B. 熱電素子薄膜
- C. 絶縁性薄膜
- D. 導電性薄膜**



## 3. 積層化

- ・ハイブリッド型太陽光利用薄膜素子の作製
- ・熱解析

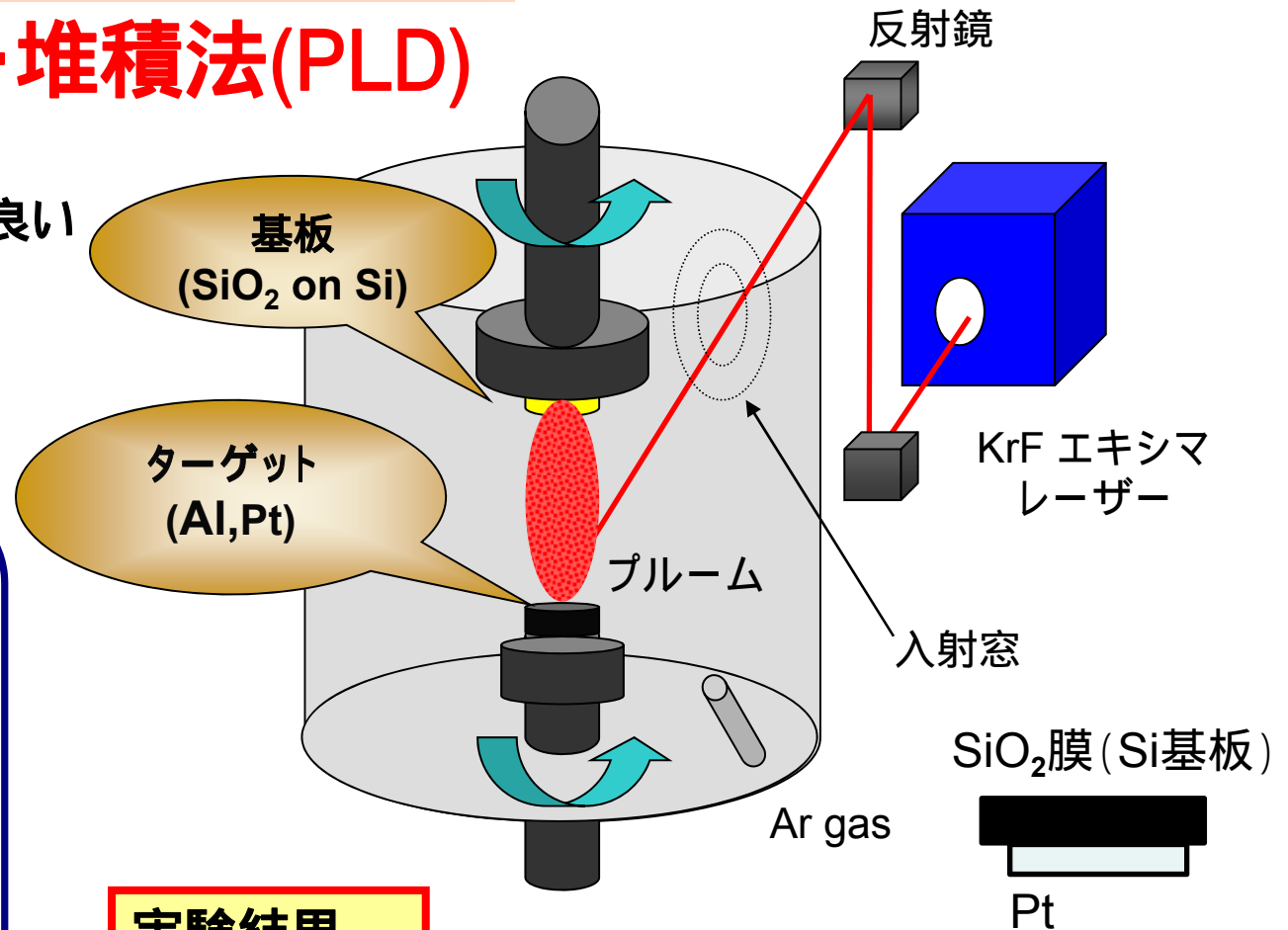
# D. 導電性薄膜 作製法

## パルスレーザー堆積法(PLD)

- 導電性薄膜 (Al, Pt)  
PtはSiO<sub>2</sub>膜との密着性が良い  
導電率が高いため電極に適している

### 実験条件

基板温度  
375  
レーザーエネルギー  
40 mJ  
Ar ガス圧  
6.67 ~ 133Pa  
繰り返し周波数  
10 Hz  
ショット数  
10000



### 実験結果

Al導電性薄膜では接着性が悪かった。  
作製したPt導電性薄膜は、SiO<sub>2</sub>膜と良い接着性を示し剥離は確認されなかった。



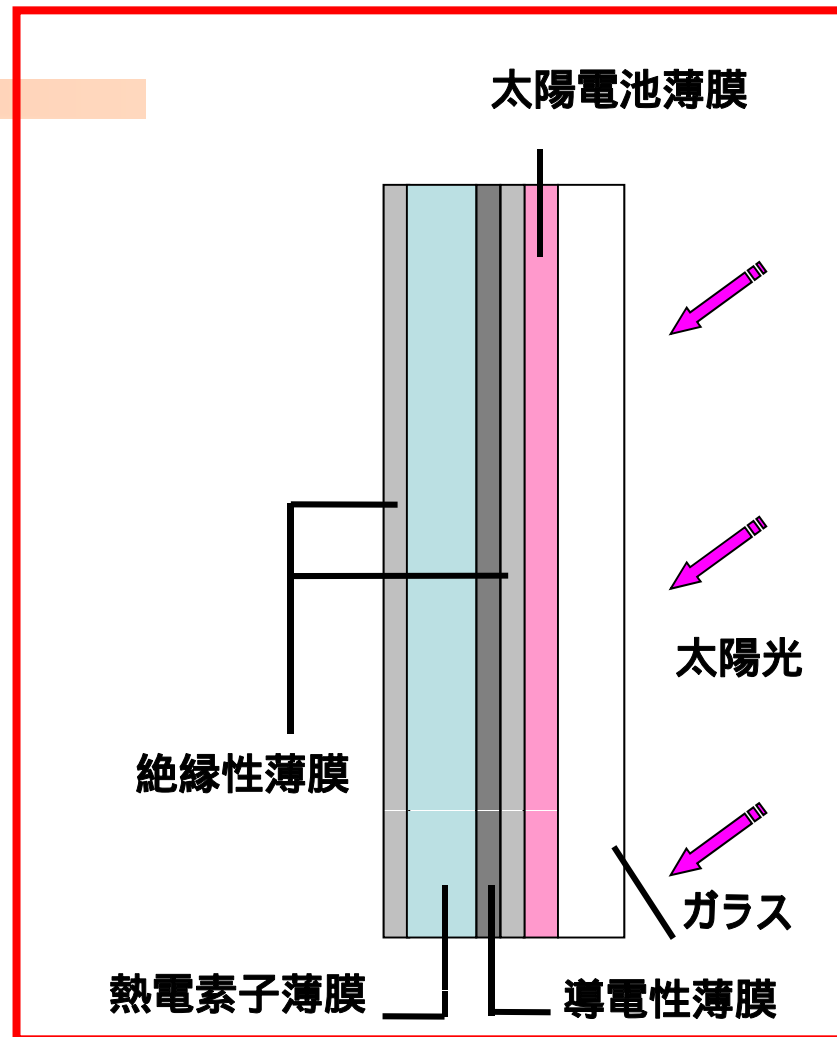
# 発表手順

## 2.積層化への準備

- A.太陽電池薄膜
- B.熱電素子薄膜
- C.絶縁性薄膜
- D.導電性薄膜

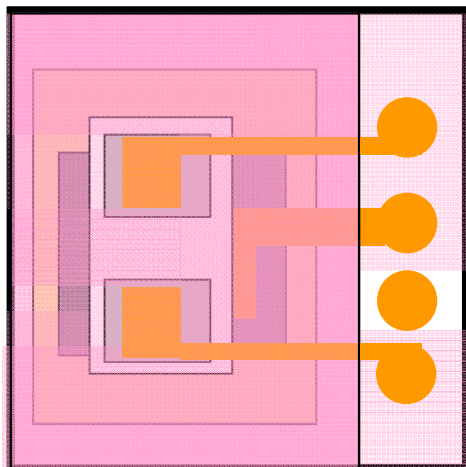
## 3.積層化

- ・ハイブリッド型太陽光利用素子の作製
- ・熱解析

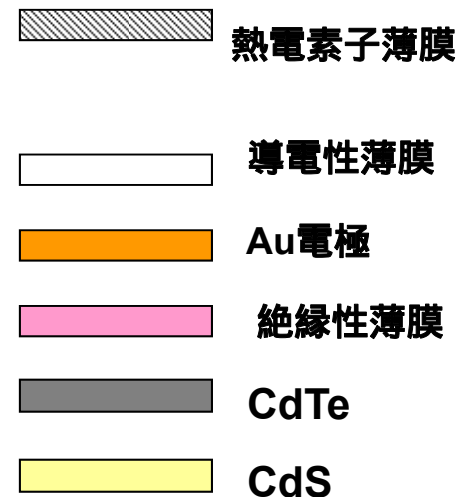
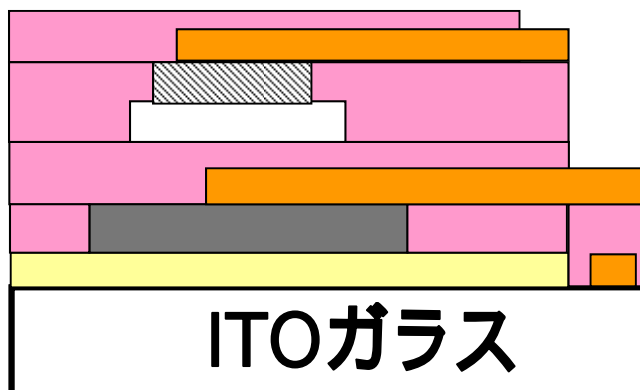


# ハイブリッド型素子概略図

## 上から見た図



## 断面図



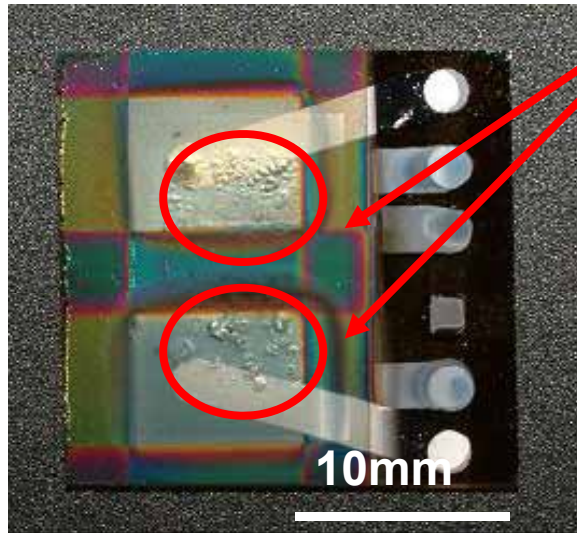
## 積層段階

太陽電池  
絶縁性薄膜  
Au電極  
絶縁性薄膜

導電性薄膜  
熱電素子薄膜  
絶縁性薄膜  
Au電極  
絶縁性薄膜

# ハイブリッド型素子完成写真

・従来のテストピース

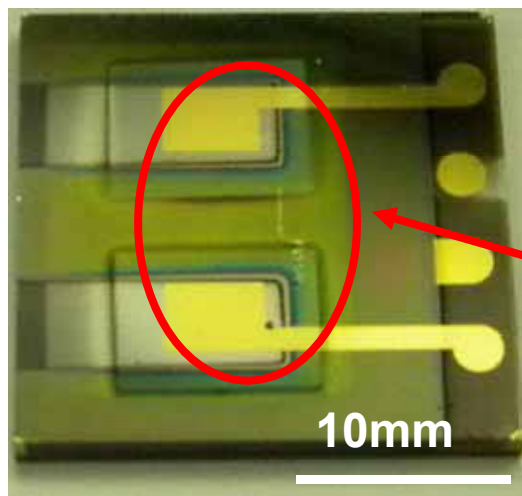


接着性に問題があり、  
剥離しかけている

## 接着性の原因と考えられる要因

- ・導電性薄膜にAl化合物を使用
- ・絶縁性薄膜作製時の昇降温度率は制御していない

・今回作製したテストピース



## 改善点

- ・導電性薄膜にPtを使用
- ・薄膜作製時の昇降温度率を5 K/min以下にした

接着性が改善

絶縁性薄膜製膜時の昇降温度率を下げ、導電性薄膜にPtを用いることで剥離を抑制することができた

## 今回製膜した条件

### ・太陽電池薄膜

基板温度: 700 K

### ・熱電素子薄膜

基板温度: 650 K

(昇降温度率: 5 K/min)

Arガス圧力: 6.67 Pa

### ・絶縁性薄膜

基板温度: 350 K

(昇降温度率: 5 K/min)

ガス圧力: 4.0 Pa

### ・導電性薄膜

基板温度: 575 K

(昇降温度率: 5 K/min)

Arガス圧力: 6.67 Pa

# ハイブリッド型素子物性評価

## 従来のテストピース

試料温度		熱起電力 ( $\mu\text{V}$ )	単位熱起電力 ( $\mu\text{V} / \text{K}$ )	光起電力 (mV)
裏面( )	表面( )			
30.0	27.0	24	8.00	4.0
50.0	40.0	61	6.10	
70.0	55.0	199	8.07	

太陽電池、熱電素子ともに積層化起電力を得ることに成功し、過去のテストピースよりも良い値が得られた。

## 今回作製したテストピース

試料温度		熱起電力 ( $\mu\text{V}$ )	単位熱起電力 ( $\mu\text{V} / \text{K}$ )	光起電力 (mV)
裏面( )	表面( )			
30.8	28.6	28	12.4	8.0
43.1	36.9	76	12.1	
56.4	45.9	129	12.2	

### 問題点

試料全体の温度差はわかるが、熱電素子の温度差が不明。  
ゼーベック係数が算出できない。

熱電素子薄膜部分の温度差を算出することを目的に、熱解析を行う。

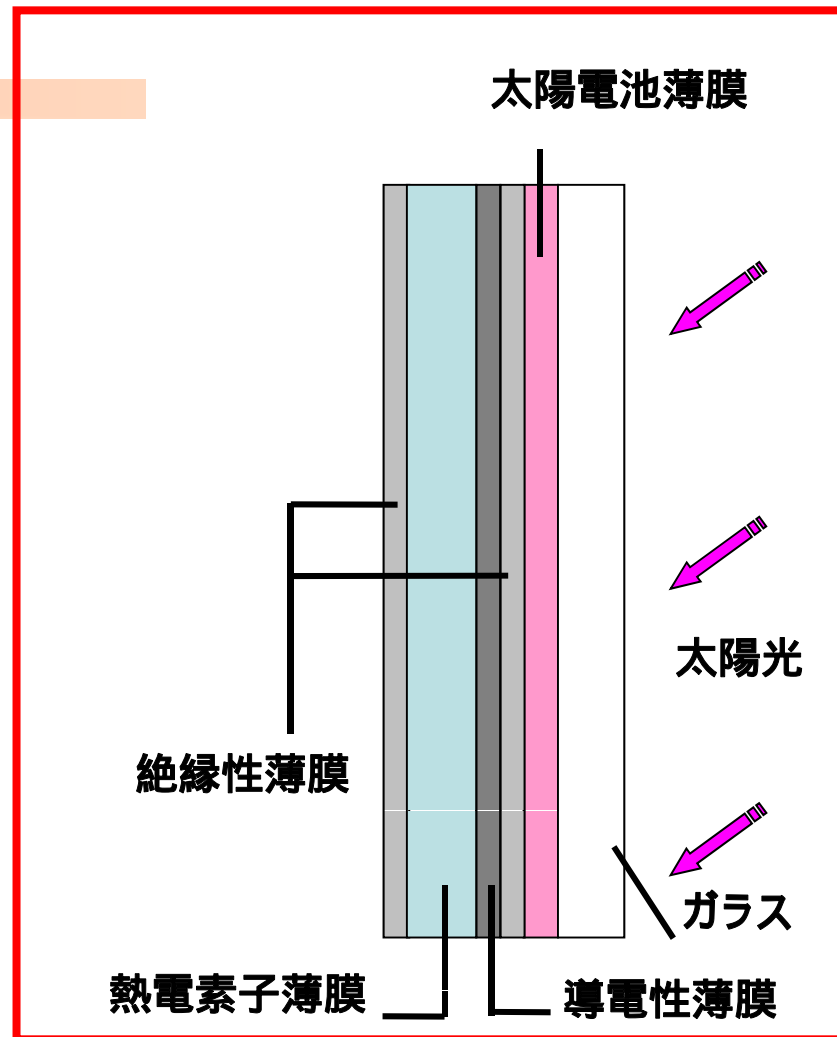
# 発表手順

## 2.積層化への準備

- A.太陽電池薄膜
- B.熱電素子薄膜
- C.絶縁性薄膜
- D.導電性薄膜

## 3.積層化

- ・ハイブリッド型太陽光利用薄膜素子の作製
- ・**熱解析**



# ハイブリッド素子熱解析 定常熱伝導

## 薄膜の厚さ方向の熱解析

積層薄膜においては、膜厚に対して面積は非常に大きいと考えられるので、一次元の定常熱伝導と仮定した。熱移動量は温度勾配と物体の断面積に比例すると仮定すると

$$q = -\lambda A (dt / dx)$$

異なる固体の層からなる平面壁内を考え、断面積A、各層の厚さを $x_1, x_2, x_3, \dots$ 、熱伝導度を $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots$ とし、各層での温度差を  $t_1, t_2, t_3$ とし、層全体の温度差を  $t (= t_1 + t_2 + t_3)$  とすれば、次式が成り立つ。

$$q = \frac{\Delta t_1}{(x_1 / \lambda_1 A)} = \frac{\Delta t_2}{(x_2 / \lambda_2 A)} = \frac{\Delta t_3}{(x_3 / \lambda_3 A)} = \dots = \frac{\Delta t_{10}}{(x_{10} / \lambda_{10} A)}$$

$$= \frac{\Delta t_1 + \Delta t_2 + \Delta t_3 + \dots}{(x_1 / \lambda_1 A) + (x_2 / \lambda_2 A) + (x_3 / \lambda_3 A) + \dots}$$

$$= \frac{\Delta t_1 + \Delta t_2 + \Delta t_3 + \dots}{R_1 + R_2 + R_3 + \dots}$$

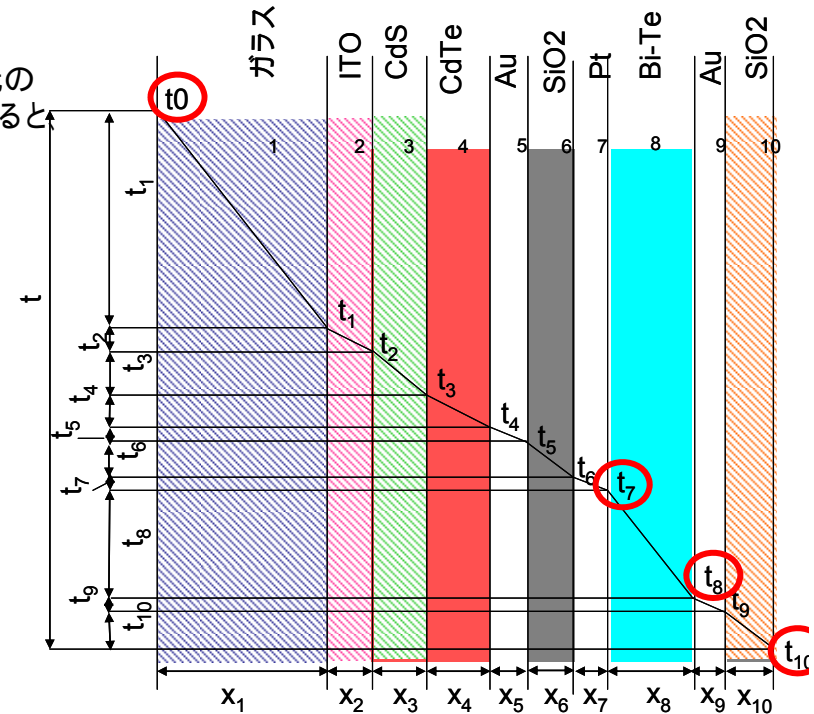
$$= \frac{\Delta t}{R}$$

全温度差と各層の伝熱抵抗がわかれば、各層での温度差を求めることができる。



熱電素子薄膜の両端の温度  $t_7$  と  $t_8$  の値がわかれば、積層内の熱電素子のゼーベック係数を算出することができる。

ガラス基板厚さが1.3mmと厚いため、各薄膜内での温度差は非常に小さくなると予想される。



### 使用した物性

	膜厚 x ( $\mu\text{m}$ )	熱伝導率 ( $\text{W/mK}$ )	伝熱抵抗 R ( $\text{K/W}$ )
ガラス基板	1300	19.2	18.6
ITO	0.1	8.2	$1.22 \times 10^{-4}$
CdS	0.1	0.3	$1.00 \times 10^{-4}$
CdTe	0.6	0.6	$1.07 \times 10^{-3}$
Au	0.15	317	$4.73 \times 10^{-6}$
SiO <sub>2</sub>	0.6	10.6	$8.57 \times 10^{-3}$
Pt	1	71.6	$1.40 \times 10^{-4}$
BiTe	8	1.5	$2.67 \times 10^{-2}$

# ハイブリッド素子熱解析 (ゼーベック係数の算出)

テストピースの熱解析結果(実測値を用いた場合)

実測値			計算値	実測値	計算値
裏面 ( )	表面 ( )	試料 温度差( )	Bi-Te層 温度差( )	熱起電力 ( $\mu\text{V}$ )	ゼーベック係数 ( $\mu\text{V}/\text{K}$ )
30.8	28.6	2.2	0.16	28	176
43.1	36.9	6.2	0.44	76	171
56.4	45.9	10.5	0.75	129	172
$t_0$	$t_{10}$	$t_0 - t_{10}$	$t_7 - t_8$	$V$	$V / (t_7 - t_8)$

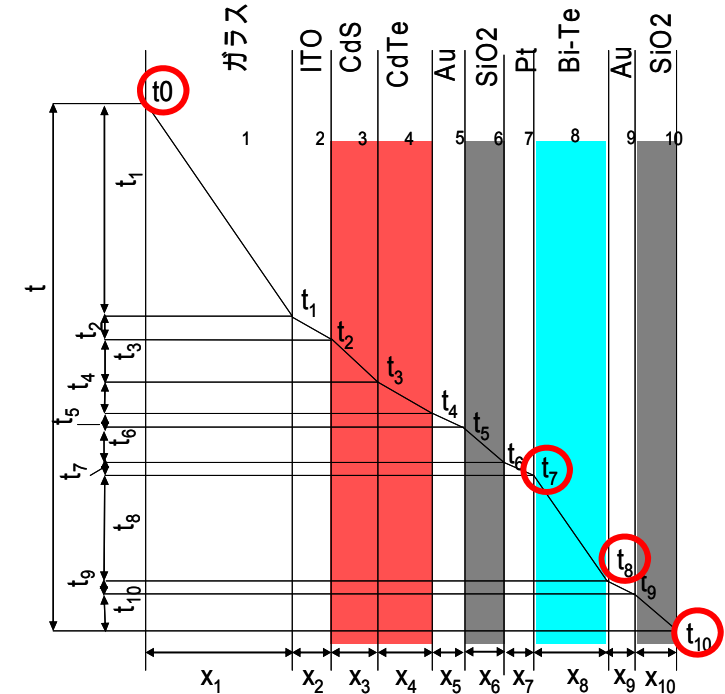
単層のゼーベック係数の値

熱電素子薄膜	ゼーベック係数 ( $\mu\text{V}/\text{K}$ )
	235

積層時のゼーベック係数は単層時のゼーベック係数の約72%の値が得られ、比較的近い値を得ることができた。

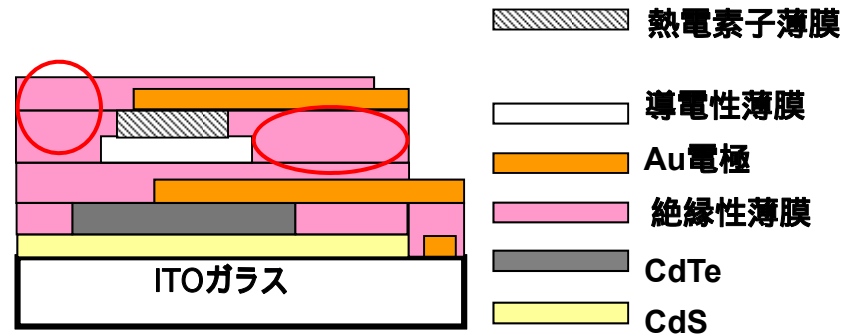
簡単な一次元定常熱伝導の式から、比較的近いゼーベック係数を推定できた

積層時のゼーベック係数が単層時のゼーベック係数より小さくなった原因を考える。



# ハイブリッド素子熱解析 考察

積層時のゼーベック係数が単層時のゼーベック係数より小さくなった原因について



積層素子は三次元の膜構造をしており、熱電素子薄膜の周りには絶縁性薄膜の $\text{SiO}_2$ が存在する。

単層時では熱電素子薄膜の周囲は空気である。

$\text{SiO}_2$ の方が熱伝導率が良いため、単層時とは異なる温度勾配がハイブリッド素子内に発生している可能性が考えられる。



正確なゼーベック係数を算出するためには、三次元での定常熱伝導の解析を行う必要があると考えられる。



# ハイブリッド素子熱解析

## テストピースの熱解析結果(実測値を用いた場合)

実測値			計算値	実測値	計算値
裏面 ( )	表面 ( )	試料 温度差( )	Bi-Te層 温度差( )	起電力 ( $\mu$ V)	ゼーベック係数 ( $\mu$ V/K)
30.8	28.6	2.2	0.16	28	176
43.1	36.9	6.2	0.44	76	171
56.4	45.9	10.5	0.75	129	172

熱解析より得られた温度差

## 単層のゼーベック係数の値

熱電素子薄膜	ゼーベック係数 ( $\mu$ V/K)
	235

積層時のゼーベック係数は  
単層時のゼーベック係数より小さくなった

積層時のゼーベック係数は単層時のゼーベック係数より小さい。  
この原因は各層の面積を同一として考えたためと考えられる。  
この差異を減らすためには、三次元での非定常熱伝導の解析を行う必要がある。

## 試料の温度差が60 と仮定したとき

裏面 ( )	表面 ( )	試料 温度差( )	Bi-Te層 温度差( )	起電力 ( $\mu$ V)	ゼーベック係数 ( $\mu$ V/K)
80.0	20.0	60	4.3	735	171

このとき熱電素子の出力は $0.0053 \text{ W/m}^2$ 、  
熱利用効率は $0.0048\%$ となった。

さらに出力を上げるには

# ハイブリッド型素子熱解析(出力上げるには)

さらに出力を上げるには

熱電性能の良い熱電素子薄膜を用いる  
試料の熱電素子内の温度差を大きくする

組成を精密に制御した熱電素子薄膜を用いると  
熱電素子の温度差が4.3 のとき

久野 2010(卒)

今回作製した熱電素子薄膜の特性

	$\alpha$ ( $\mu\text{V}$ )	$\sigma$ ( $\text{S/m}$ )	PF ( $\text{mW/m}\cdot\text{K}$ )
n: $\text{Bi}_2\text{Te}_3$	- 53	$2.7 \times 10^5$	0.73
p:( $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}$ ) $\text{Te}_3$	182	$3.2 \times 10^3$	0.11

出力 0.0053  $\text{W/m}^2$

組成を制御した熱電素子薄膜の特性

	$\alpha$ ( $\mu\text{V}$ )	$\sigma$ ( $\text{S/m}$ )	PF ( $\text{mW/m}\cdot\text{K}$ )
n: $\text{Bi}_{0.3}\text{Te}_{0.7}$	- 121	$2.2 \times 10^5$	3.2
p:( $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}$ ) $\text{Te}_3$	138	$2.0 \times 10^4$	1.6

出力 0.073 $\text{W/m}^2$

組成を制御した熱電素子薄膜では、今回用いた薄膜よりも出力因子PFが大きく向上しているため、出力も約13倍近く向上すると予測される

0.1mmのガラス基板を用いると(組成制御した熱電素子を用いた場合)

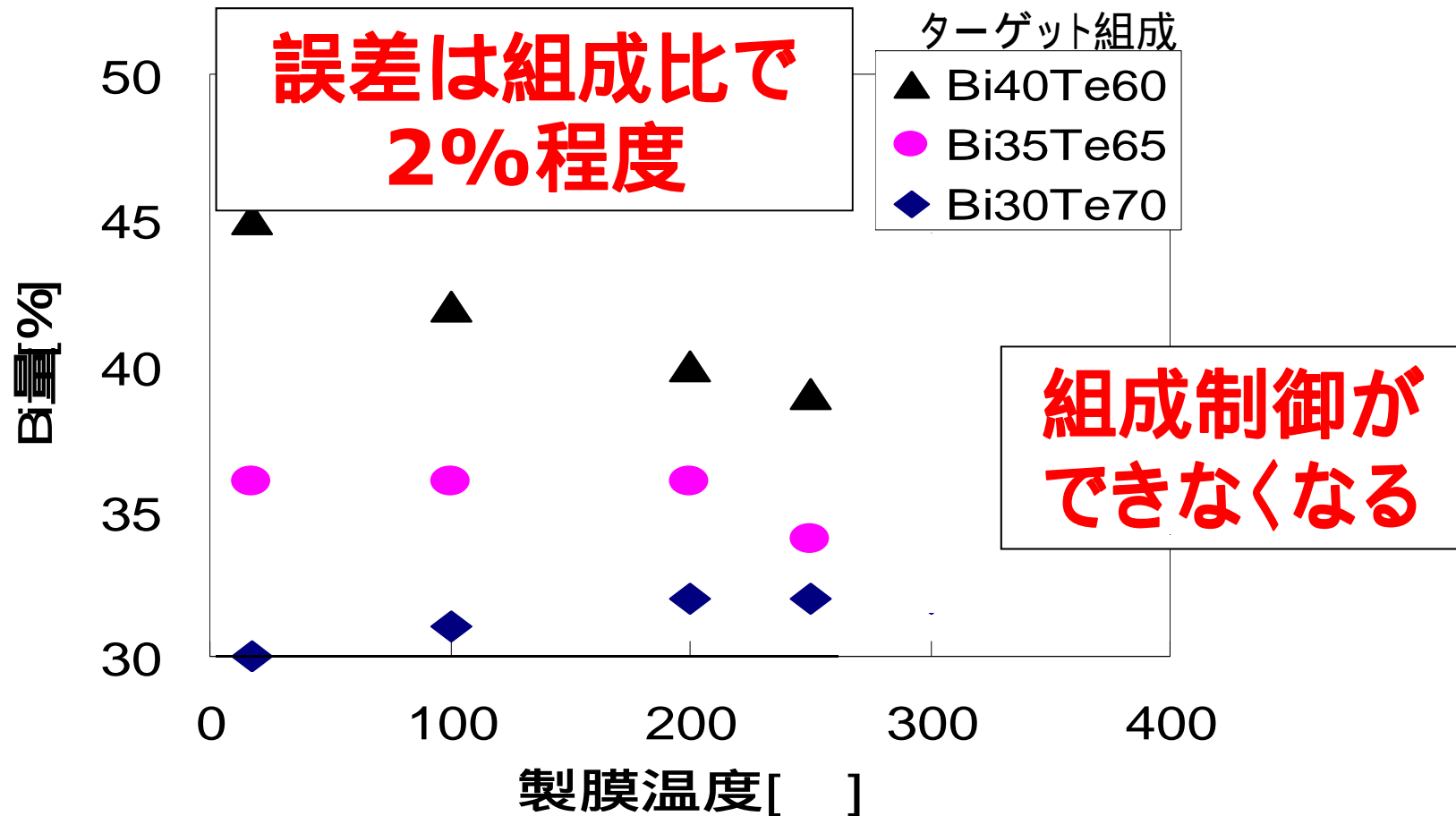
ガラス基板 厚さ( $\mu\text{m}$ )	裏面 ( )	表面 ( )	試料 温度差( )	ガラス基板 温度差( )	Bi-Te層 温度差( )	起電力 ( $\mu\text{V}$ )
1300	80	20	60	54	4.3	1100
100	80	20	60	26	27	7500

出力は 0.45  $\text{W/m}^2$   
熱利用効率は0.41%

微量ではあるが出力が得られ、今後のエネルギー源に利用できると考えられる

## 実験結果

# \* 製膜温度と膜組成との相関性 \*



最適製膜温度は250°C

# \* 実験内容 \*

## 製膜温度による組成及び 熱電特性の変化(水素還元なし)

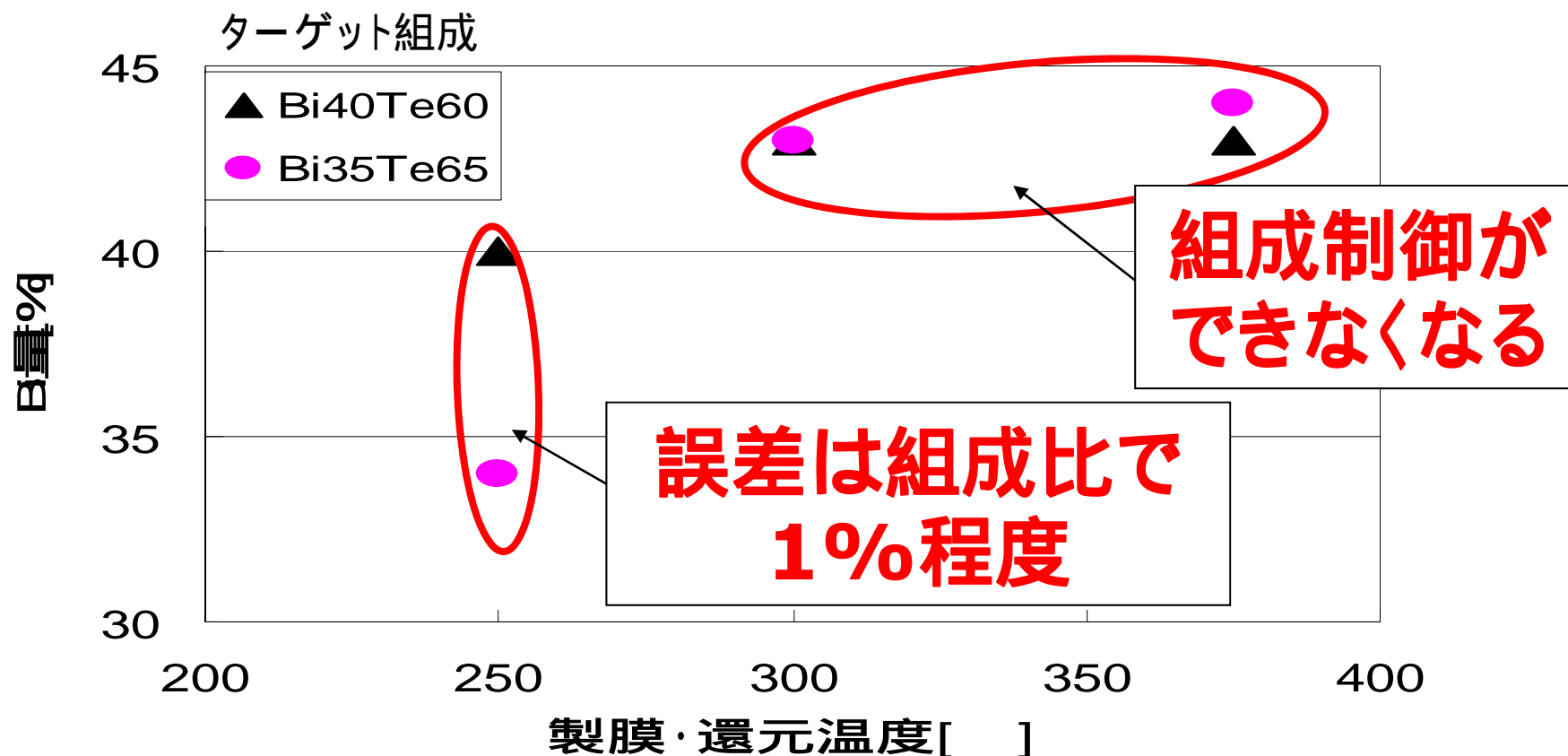
製膜温度を18、100、200、250、300、375 と変化させ、  
組成及び熱電特性を観察した。

## 還元温度による組成及び熱電 特性の変化

製膜時及び水素還元時の温度を250、300、375 と変化させ、  
組成及び熱電特性を観察した。

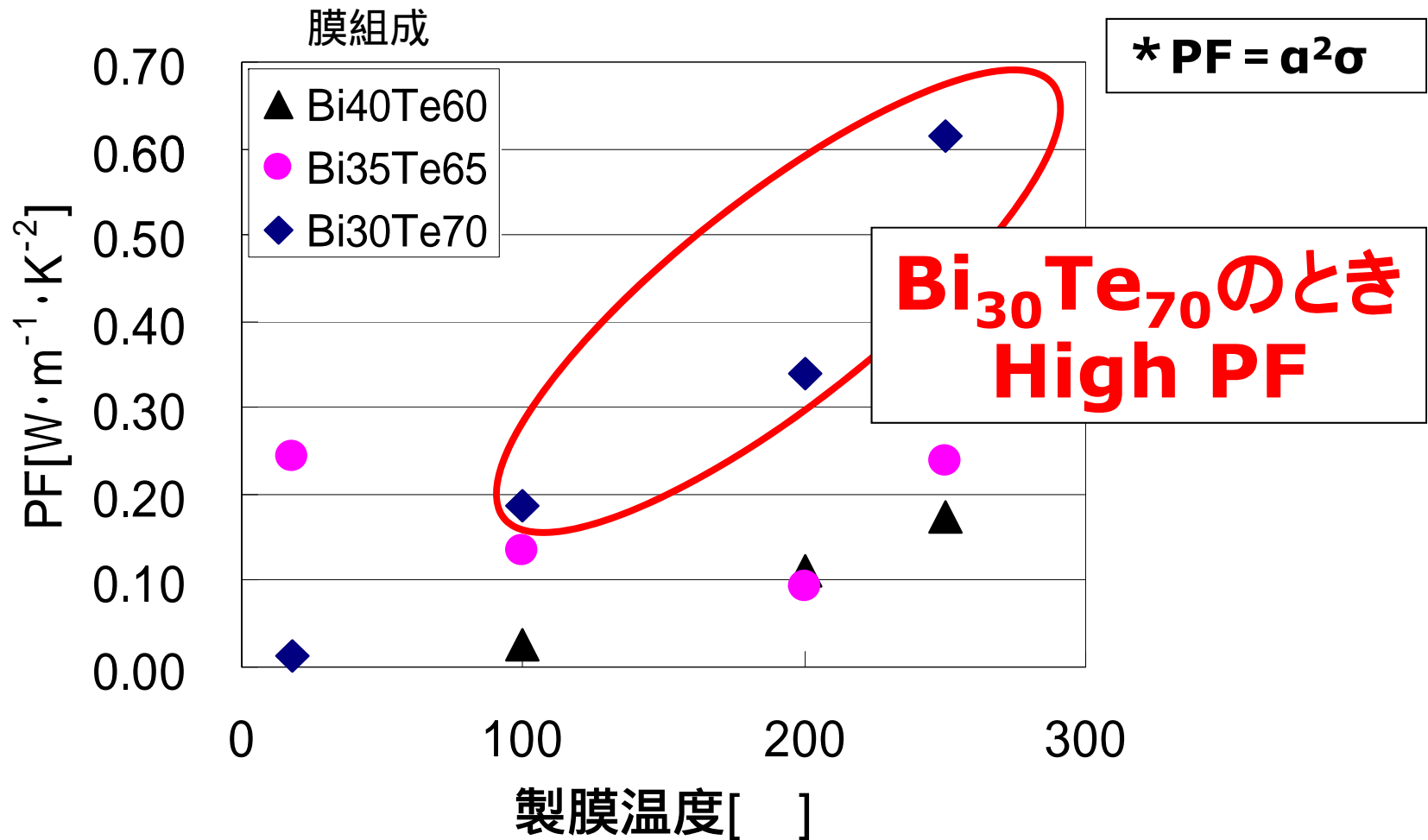
## 実験結果

# \* 水素還元温度と膜組成との相関性 \*



最適還元温度は250°C

# \* 膜組成と性能指数の相関性 \*



製膜温度による性能指数の変化(水素還元なし)

# ハイブリッド型素子熱解析(出力上げるには)

さらに出力を上げるには

熱電性能の良い熱電素子薄膜を用いる  
試料の熱電素子内の温度差を大きくする

組成を精密に制御した熱電素子薄膜を用いると  
熱電素子の温度差が4.3 のとき

久野 2010(卒)

今回作製した熱電素子薄膜の特性

	$\alpha$ ( $\mu\text{V}$ )	$\sigma$ ( $\text{S/m}$ )	PF ( $\text{mW/m}\cdot\text{K}$ )
n: $\text{Bi}_2\text{Te}_3$	- 53	$2.7 \times 10^5$	<b>0.73</b>
p:( $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}$ ) $\text{Te}_3$	182	$3.2 \times 10^3$	<b>0.11</b>

出力 0.0053  $\text{W/m}^2$

組成を制御した熱電素子薄膜の特性

	$\alpha$ ( $\mu\text{V}$ )	$\sigma$ ( $\text{S/m}$ )	PF ( $\text{mW/m}\cdot\text{K}$ )
n: $\text{Bi}_{0.3}\text{Te}_{0.7}$	- 121	$2.2 \times 10^5$	<b>3.2</b>
p:( $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}$ ) $\text{Te}_3$	138	$2.0 \times 10^4$	<b>1.6</b>

出力 0.073 $\text{W/m}^2$

組成を制御した熱電素子薄膜では、今回用いた薄膜よりも出力因子PFが大きく向上しているため、出力も約13倍近く向上すると予測される

0.1mmのガラス基板を用いると(組成制御した熱電素子を用いた場合)

ガラス基板 厚さ( $\mu\text{m}$ )	裏面 ( )	表面 ( )	試料 温度差( )	ガラス基板 温度差( )	Bi-Te層 温度差( )	起電力 ( $\mu\text{V}$ )
1300	80	20	60	54	<b>4.3</b>	1100
100	80	20	60	26	27	7500

出力は 0.45  $\text{W/m}^2$   
熱利用効率は0.41%

微量ではあるが出力が得られ、今後のエネルギー源に利用できると考えられる

## ハイブリッド素子の利用方法

- ・フレキシブル化(局面、軽量)
- ・宇宙利用
- ・窓、壁材

## 熱電材料の利用方法(フレキシブル化)

- ・温泉
- ・ボイラー配管
- ・窓、壁材(発電、ヒーター)