

蛍光 X 線ホログラフィーによる group-V doped CdTe 中の点欠陥の直接観察

永岡 章

宮崎大学工学部 〒889-2192 宮崎県宮崎市学園木花台西 1-1

要旨 テルル化カドミウム (CdTe) は、太陽電池材料として20%以上の変換効率と低コスト化、大面積化、軽量・フレキシブル化の強みを持ち、米国を中心に実用化されている。1950年代から研究開発されている材料であるが近年太陽電池性能を飛躍的に向上させる技術として Cd-rich 組成下での group-V ドーピングが開発された。しかしながら、ドーピング活性化率が低いという課題があり、このメカニズムも不明な点が多い。本稿では、蛍光 X 線ホログラフィーによる group-V ドーピングに起因する点欠陥の直接観察を中心とした基礎研究と CdTe 太陽電池の現状、そして今後の展望を紹介する。

1. はじめに

テルル化カドミウム (CdTe) に対する直感的なイメージは「有毒性」であろう。元素戦略の下に環境調和した材料開発が盛んに進められる一方で、有毒元素の化合物を対象とする日本国内の材料研究は激減している。しかしながら、有毒元素を含む材料は抜群の性能を有する機能材料の宝庫である。例えば、HgCdTe 赤外線センサー、Pb 系ペロブスカイト太陽電池、Cd₃As₂ 三次元ディラック半金属等が挙げられる。CdTe 材料も例にもれず、低コスト太陽電池として主に米国において確固たる地位を築いている。

半導体材料における機能性の根幹は、組成制御やドーピング技術の組合せによる「点欠陥の協調・協奏現象」である。単一の欠陥もしくはそれらの複合体は、デバイス応用の際の長期安定性にも直結している。したがって、異種元素ドーピングによる置換性欠陥や組成制御による空孔や格子間欠陥から構成されるナノ構造体を発見すれば、周期表にない新元素として見なすことができ、新次元の機能性を創出できる。

CdTe 中の固有点欠陥は、2002年に米国立再生可能エネルギー研究所 (NREL) の Wei グループによる理論計算から Te 空孔 (V_{Te}) がキャリアの再結合中心になると報告されていた¹⁾。Te-rich 組成下で V_{Te} 欠陥を減少させる事で再結合を低減させ、ライフタイムを向上させるアプローチが行われてきた。さらに600°C以上の薄膜成長が高品質な CdTe 吸収層や高効率デバイスに有用であると実験的に理解されており、Cd-Te 状態図の観点からも高温においては Te-rich 組成が支配的になる²⁾。Te-rich 組成での研究開発が進められていたが2013年に一石が投げられた。理論計算技術の向上により、Wei グループが点欠陥について再度検討すると Fig. 1 のように V_{Te} はむしろ浅い

ドナー欠陥で、再結合中心となっていたのは Te-rich 組成下で支配的な Cd サイトの Te アンチサイト欠陥 (Te_{Cd}) という結果となった³⁾。さらに格子間 Te (Te_i) についても、深い欠陥準位を持つことが明らかになった。実際に Wei グループは Cd-rich CdTe 多結晶が20 ns と Te-rich サンプルより10倍程度長いライフタイムを示すことを実験的に確認している。Cd-rich 組成下における結晶成長をはじめとした基礎物性研究は、これまでほとんど報告がなかったため現在重要な研究課題の一つとなっている。

太陽電池の変換効率に直結するキャリア濃度制御について様々なドーピング方法が提案されてきたが、CdTe 中の低い正孔濃度 ($<10^{15} \text{ cm}^{-3}$) は、これまで一貫した課題であった。これは CdTe という材料において伝統的に Te-rich 組成ありきの研究開発が行われてきた長年の背景もある。点欠陥の観点から主な要因として Te-rich 組成下

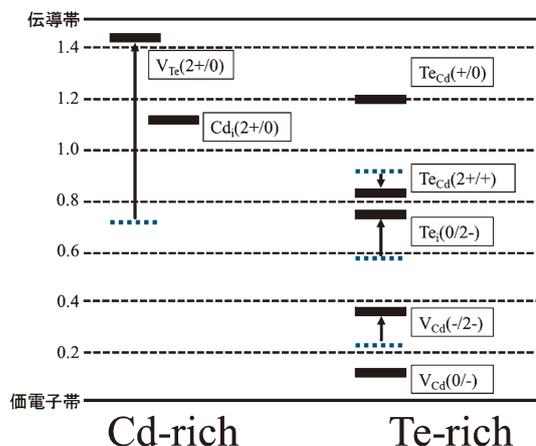


Fig. 1 The intrinsic point defect levels in CdTe under Cd-rich and Te-rich compositions. (Solid lines: recent calculations, dashed lines: earlier calculations)^{1,3)}

での支配的なダブルアクセプターである Cd 空孔 (V_{Cd}), もしくは V_{Cd} を Cu ドープで置換する Cd サイトの Cu (Cu_{Cd}) 置換欠陥が 130–220 meV と大きな活性化エネルギー (欠陥準位) を示す点^{1,4)}, 裏面電極側から Cu の拡散によるドナー性格子間欠陥 (Cu_i) が形成される事でキャリアが補償される点が挙げられる⁵⁾. Cu 以外の group-I 元素ドーピング (Li や Na) でも格子間欠陥によるキャリア補償によって 10^{15} cm^{-3} 以上の正孔濃度達成は困難である⁶⁾. 前述の長いライフタイムが期待出来る Cd-rich 組成下では, 支配的な V_{Te} を group-V 元素 (P, As, Sb 等) で置換し, アクセプター欠陥 (例えば Te サイト As 欠陥: As_{Te}) を支配的にする必要がある. Group-V ドーピングについては基礎研究が少ないが, 正孔濃度を向上する技術として現在活発に研究開発が進んでいる. 実際に我々の研究グループにおいても, Cd-rich 組成 As 元素ドーピングした CdTe バルク単結晶成長を確立し⁷⁾, group-V ドーピングに関する基礎研究を実施している. 点欠陥の構造等の詳細については後述するが, P, As, Sb 元素ドーピングによってこれまでのロードブロックであった低い正孔濃度 ($< 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) を改善し, 10^{16} – 10^{17} cm^{-3} を達成している^{8–10)}.

本稿では, 今後の太陽電池変換効率向上の鍵となるが, 未だに詳細が不明瞭な group-V ドーピングに起因する点欠陥とその局所構造について, ドープの直接観察が可能な蛍光 X 線ホログラフィー (XFH) から得られた結果と CdTe 太陽電池の現状について紹介する.

2. 蛍光 X 線ホログラフィーの意義

これまで CdTe 材料を含む II–VI 族化合物への group-V ドーピング関連の点欠陥に関する実験的研究は, その結果を議論するために後述する理論研究に大きく依存してきた背景がある. この点欠陥に関する実験的知見が不足する大きな原因は, ドープ元素を 3 次元構造として直接的に観察する事が困難なためである. X 線吸収微細構造 (XAFS) は, ドープ元素に関する情報を提供する有用なツールであるが, 原子間距離の情報のみであり, 解析するために構造モデルの仮定が必要である^{11–13)}. アトムプローブ・トモグラフィー (APT) は, 結晶中ドープの 3 次元分布の観察に適用されるが, 数十から数百ナノメートルスケールにおけるドープのクラスター解析である^{14,15)}. 高解像度の透過型電子顕微鏡 (TEM) ベースの測定においても, ドープのクラスター形成に関する報告のみである¹⁴⁾.

XFH 測定の意義は, 構造モデルを仮定せず, 約 1 nm 範囲内のドープ周辺に 3 次元原子像が得られる点にある. Fig. 2 に XFH 測定の原理を示す. 基本的に光学ホログラフィーを原子レベルに応用したもので, 参照波と物体波の干渉を利用して原子配列を立体的に再構成する手法

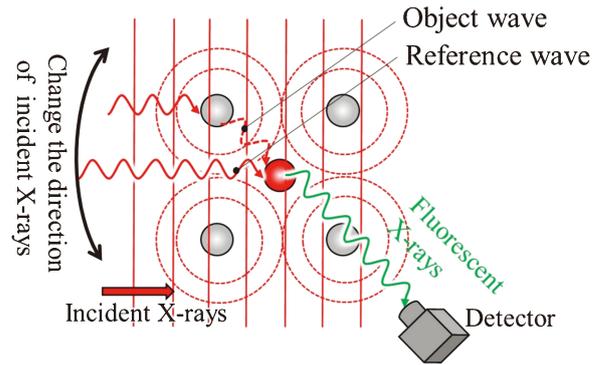


Fig. 2 (Color online) The principle of X-ray fluorescence holography (XFH).

である. 方位のそろった単結晶サンプルに, 構成する元素の X 線吸収端よりも高いエネルギーの X 線を照射する事で, 特定のエネルギーの蛍光 X 線が発生する. ここで, 入射 X 線のうち, 蛍光 X 線を発する元素 (エミッター) に直接到達するものを参照波, 周囲の原子に散乱されて到達するものを物体波とみなす. 参照波と物体波がエミッターの位置で干渉することで, 蛍光 X 線の強度がわずかに変調する. 入射 X 線の角度を変化させて蛍光 X 線強度変化を測定すると, このわずかな変調はホログラムとして記録できる. 得られたホログラムにはエミッター周りの原子配列の情報が含まれており, Barton 法¹⁶⁾や SPEA-L1 法¹⁷⁾などの像再生アルゴリズムを適用することで, 原子像を得ることできる. 実際の測定では入射 X 線の向きを変えることは難しいため, 単結晶試料と検出器を同時に動かして相対的に入射方向を変化させている. 信頼性のある測定データを得るために, SPring-8 などの大型放射光施設の実験を実施している. XFH 測定の詳細については文献¹⁸⁾を参照されたい.

3. CdTe 太陽電池研究の現状

先述の通り, CdTe 太陽電池の変換効率向上のために group-V ドーピングが必要であるが, それを議論する前にこれまでの CdTe 太陽電池の現状について紹介する. Fig. 3 に示すように CdTe 薄膜太陽電池の基本構造は, ガラス基板の上に透明導電膜/n 型バッファ層/CdTe 薄膜吸収層/裏面電極である (ガラス基板側から太陽光が入射する superstrate 型). CdTe 太陽電池モジュールは世界的な市場で見ると存在感を発揮しており, 発電容量は 30 GW 以上で, 主に米国を中心に世界中で数百万台のモジュールが設置されている. 米国に本社を置く First Solar 社は, 2005 年の年間 25 MW の製造ラインから, 2026 年までに年間生産量 25 GW の目標を掲げている¹⁹⁾. この目覚ましい進歩は, モジュールの変換効率が約 9% から 19% と 2 倍以上に向上したことを反映している²⁰⁾. 変換効率と生産規模の向上によって, CdTe 太陽光発電技術は大規模な投資

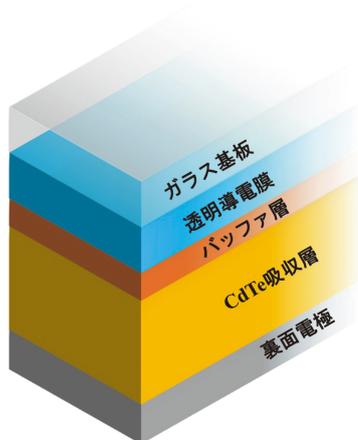


Fig. 3 (Color online) Schematic of CdTe solar cell (Superstrate structure).

を促進し、その結果、製造原価は1\$/W以下を達成したことで多くの化石燃料のコストよりも低くなっている²¹⁾。さらに環境負荷の観点からも、Siモジュールの製造には、発電電力MWhあたり約67 kg CO₂が必要であると推定されており、CdTeモジュールの場合、11 kg CO₂/MWhとなる²²⁾。

変換効率に着目すると、First Solar社が小面積セルで変換効率22%を達成している²⁰⁾。これまでの変換効率向上に寄与している主な技術は、(1)Te-rich組成下でNaやCuのI族元素 (group-I) ドーピングによる吸収層の正孔濃度向上、(2)CdS等のn型パツファ層の高抵抗化と薄膜化(>100 nm)によるpn接合と短波長側損失の改善、(3)CdCl₂熱処理による粒界のパッシベーションと結晶粒成長促進が挙げられる。しかしながら主な改善点は短絡電流密度J_{sc}向上に起因するもので、CdTeの材料としてのポテンシャルを引き出すというよりは関連する作製技術で引き出したものである。その一つの証拠として、吸収層の材料特性が大きく影響する開放電圧V_{oc}は、最高変換効率セルと比較すると1993年から2020年まで840から880 mVと約30年で40 mV程度しか向上していない^{20,23)}。このV_{oc}値は、Shockley-Queisser限界による理論値の60%程度の値であり²⁴⁾、低い正孔濃度<10¹⁵ cm⁻³とナノ秒以下の短いライフタイムに起因している。

現在主力のSi太陽電池や世界中で活発に研究されているペロブスカイト太陽電池の性能に匹敵するためには、開放電圧の向上が必要不可欠である。近年Te-rich組成からの脱却 (Cd-rich組成) とgroup-Vドーピング技術によってこの開放電圧のバリアが打破されてきている。NRELとFirst Solar社によって、開放電圧1VというCdTe太陽電池も報告されている²⁵⁾。しかしながら、group-Vドーピングによる正孔濃度制御についてのメカニズムは未だ不透明な部分が多い現状がある。

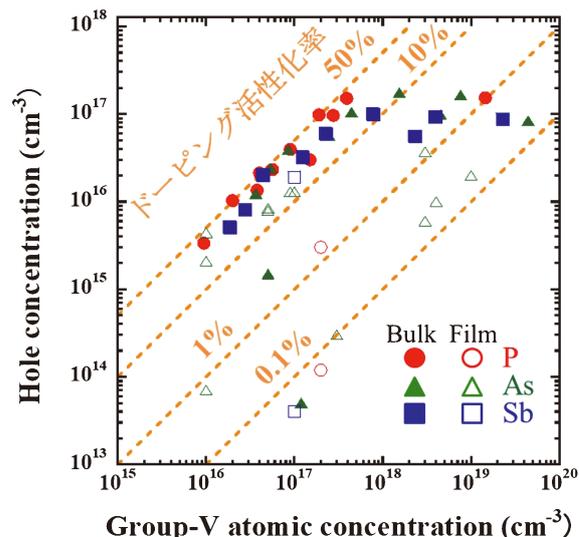


Fig. 4 (Color online) The comparison of doping activation in group-V doped CdTe. The closed and open symbols indicate bulk single crystal and thin-film samples, respectively.

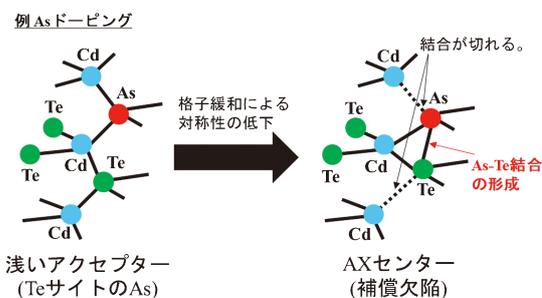


Fig. 5 (Color online) The conversion process between acceptor to AX center in group-V doped CdTe.

4. Group-V ドーピングの現状

室温におけるCd-rich組成CdTe単結晶中のgroup-Vドーピングの活性化率 (正孔濃度/ドーピング量) をFig. 4に示す。P, As, Sb元素ドーピングによって正孔濃度10¹⁶–10¹⁷ cm⁻³を達成しているが活性化率は最大50%程度である。さらに薄膜多結晶サンプルにおいても同様の10¹⁶–10¹⁷ cm⁻³オーダーの正孔濃度が報告されているが活性化率は数%程度である²⁶⁾。我々は単結晶サンプルを用いてgroup-Vドーピングにおける根本的な自己キャリア補償プロセスの解明へアプローチしている。現在補償プロセスを担っている点欠陥として最も検討されているものは、II-VI族化合物やIII-V族化合物中で報告されている格子緩和に伴う準安定性欠陥AXセンターであり^{27,28)}、主に理論計算による研究から支持されている。

Fig. 5にCdTe中のgroup-VドーピングによるAXセンターの格子緩和モデルを示す。Group-Vドーパントがホスト原子 (Te原子) と置換すると、浅いアクセプター準位を形成する。この準位は価電子帯の頂上より50–100

meV 程度の位置に存在するため¹⁰⁾, 熱励起によって正孔が供給される。一方でこの置換型ドーパントが格子緩和によって大きく変位した位置にあると対称性が低下し, 深い局在準位 AX センターを形成し, 正孔を捕獲してしまう。AX センターに関する実験結果は, XAFS による構造解析¹¹⁻¹³⁾や光照射後の持続光伝導における過度応答といった間接的な証明⁸⁾のみである。

現在は, 実験面と理論面からドーピング活性化率に関して AX センター以外の補償プロセスも提案されている。我々は As や P 元素は高ドーピング領域では固溶限界を超えてしまうため Cd₃As₂ 異相が析出し, アクセプター形成に寄与しない事を実証した⁹⁾ (Fig. 6)。Fig. 4 に示す通り, ドーピング量が 10^{18} cm^{-3} 以上になると活性化率が 1% 以下と激減する。理論計算からドーパント拡散プロセスに基づいた AX センター形成²⁹⁾やドーパント元素の格子間欠陥に起因する補償プロセスも報告されている³⁰⁾。しかしながら, プロセスの実証は出来ていないため, 今後更なる研究が期待される。

5. Group-V ドーピング起因の点欠陥評価

ドーピング濃度 $6.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の As-doped CdTe 単結晶 (サンプル A) における As K α 線を 12.0 keV の入射エネルギーで測定したホログラム画像を Fig. 7 に示す。低

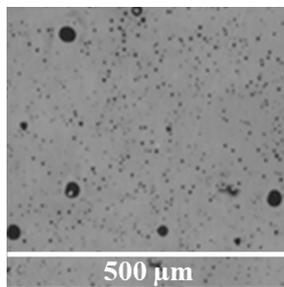


Fig. 6 Precipitations of Cd₃As₂ in CdTe under high group-V doping concentration.

ドーピング濃度サンプルにおいても明瞭な定常波が観察されている。本稿では, ドーピング濃度の異なるサンプル A とサンプル B (ドーピング濃度 $8.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) から As ドーピングに起因する点欠陥構造について説明する。XFH 測定より得られた両サンプル中の As 原子の 1.6 Å 上に位置する平面原子画像をそれぞれ Fig. 8a-b に示す。太い実線内に明瞭な原子像が観察でき, CdTe の閃亜鉛構造に由来する Te サイト As 原子 (As_{Te} アクセプター欠陥) 周囲の Cd 原子位置を示している (Fig. 8c)。この直接観察により, group-V ドーピングの狙い通りの As_{Te} 置換アクセプター欠陥が両サンプル中で支配的であることが確認された。Fig. 8a 中の細い実線内に原子像が観察されていることに注目する必要がある。ここで細い実線は, Cd サイト As 原子 (As_{Cd} ドナー欠陥) 周囲の Te 原子位置に対応している (Fig. 8d)。したがって, サンプル A には As_{Cd} 置換ドナー欠陥の存在が示されている。サンプル B のドーピング濃度は, サンプル A よりも 10 倍高いにもかかわらず, Fig. 8b では As_{Cd} に対応するスポットの強度ははるかに弱くなっている。これらの結果から group-V ドーピングの課題である自己キャリア補償についてこれまで全く注目されてこなかった As_{Cd} ドナー欠陥が関係している可能性が

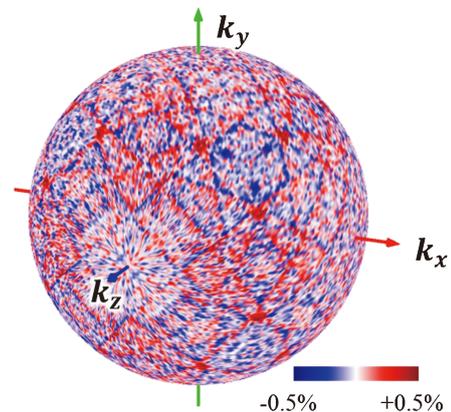


Fig. 7 (Color online) As K α hologram obtained from sample A recorded at the incident X-ray energy of 12.0 keV.

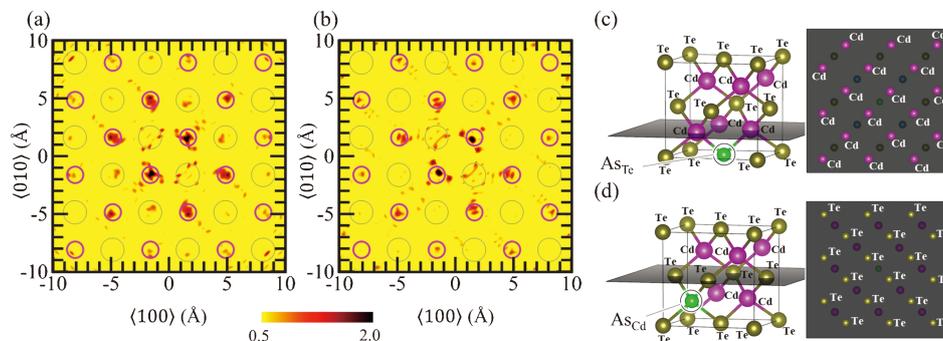


Fig. 8 (Color online) Reconstructed atomic images of the plane situated at 1.6 Å above the As atom in (a) sample A, and (b) sample B, respectively. Solid and thin-solid circles indicate the expected positions of the Cd and Te atoms around the As_{Te} and As_{Cd} sites, respectively. (c), (d) Schematic illustrations of the As_{Te} and As_{Cd} sites in the CdTe matrix crystal structure, where the Cd and Te planes ~ 1.6 Å above these As sites are also shown.

ある。実際に、 As_{Cd} ドナー欠陥の減少はキャリア補償の減少につながり、ドーピング活性率は、サンプル A (24%) よりもサンプル B (30%) の方が高いことと良い一致をしている。

先述の通り、CdTe 中の group-V ドーピングにおける自己キャリア補償は理論研究から準安定 AX センターによるプロセスが支持されてきた。ただし、XFH 測定による実験的な直接観察と解析から「AX センターは支持できない結果」となった。スーパーセルサイズとスピン軌道結合の影響に関する最新の理論研究では、AX センターは不安定であると予測されている³¹⁾。さらに Cd-rich 組成下での格子間 Cd (Cd_i) 欠陥は、自己補償のための潜在的なドナー欠陥として考えることができる。さらにドーピングに起因する格子間 As (As_i) とその複合欠陥もドナー欠陥として自己補償につながる可能性がある³⁰⁾。しかしながら、XFH 測定からこれらの補償を引き起こす欠陥の存在は確認できなかった。

XFH 測定よりサンプル A と B の両サンプルにおいて As ドーピングに起因する点欠陥が観察できた。本稿では詳細は省略するが、更なる点欠陥の情報を得るために電気特性評価や光学特性評価を実施した⁸⁻¹⁰⁾。電気特性評価として、ホール効果測定やアドミタンススペクトロスコピーの温度変化からアクセプター準位を評価した。両サンプルから 50–70 meV の浅いアクセプター準位を検出し、これは As_{Te} 欠陥準位と決定した。サンプル A のみから 240 meV の深いアクセプター準位を検出した。光学特性評価として、フォトルミネッセンス測定から欠陥準位を評価した。結果として、10–30 meV の浅いドナー準位を検出し、これは As_{Cd} 欠陥準位と決定した。さらに、サンプル A のみから 1.33 eV で発光ピークを確認した。CdTe のバンドギャップ 1.6 eV を考慮すると、この発光ピークは電気特性評価より得られた 240 meV の深いアクセプター欠陥準位に対応している。

サンプル A 中の深いアクセプター準位について更なる情報を分析した。 As_{Te} および As_{Cd} 欠陥の第一原理計算か

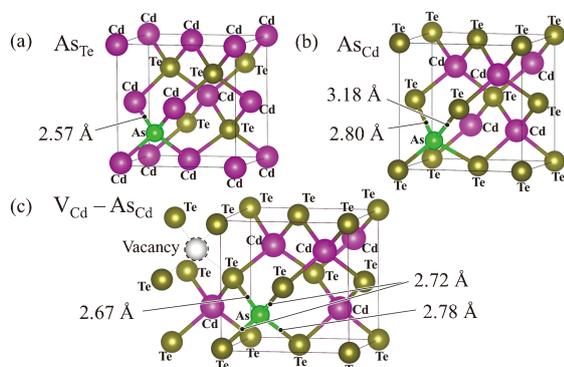


Fig. 9 (Color online) Atomic configurations of (a) As_{Te} and (b) As_{Cd} defects, and (c) $\text{V}_{\text{Cd}}-\text{As}_{\text{Cd}}$ defect complex derived from the first-principles calculations.

ら得られた原子配置図をそれぞれ Fig. 9a–b に示す。Fig. 9a において As_{Te} 原子が理想的な位置に配置されているが、周囲の Cd 原子が As_{Te} 原子に向かってシフトしている。つまり、 $\text{As}_{\text{Te}}-\text{Cd}$ の結合長 (2.57 Å) は、Te–Cd の結合長 (2.80 Å) よりも短くなっている。一方で、Fig. 9b において $\text{As}_{\text{Cd}}-\text{Te}$ の結合長 (3.18 Å) は、 $\text{As}_{\text{Te}}-\text{Cd}$ の結合長と比べて $\langle 111 \rangle$ 方向に約 0.6 Å と大きくシフトしている。電気特性と光学特性評価よりサンプル A 中には 3 種類の欠陥準位が観察されたため、 As_{Te} と As_{Cd} 欠陥以外の欠陥を考慮する必要がある。そこで我々は局所的な歪みに着目し、特に CdTe 中の Te 原子周囲に歪を持つ重要なアクセプター欠陥である V_{Cd} に注目した³²⁾。Fig. 9c に示す通り、 V_{Cd} アクセプター欠陥は、 As_{Cd} ドナー欠陥とアクセプター複合欠陥 ($\text{V}_{\text{Cd}}-\text{As}_{\text{Cd}}$) を形成する。さらに単純な As_{Cd} 欠陥と比較して As_{Cd} 原子の位置シフトははるかに少ない。

実験的に得られた欠陥準位について更なる裏付けを得るために、VASP コードに実装されている PAW 法による第一原理計算から欠陥形成エネルギーを求めた (Fig. 10)。これまでの実験と理論計算結果の両面から As_{Te} 欠陥は浅いアクセプターと決定づけられているため計算結果は省略している。さらに局所密度近似関数は、半導体のバンドギャップを大幅に過小評価するため、Heyd–Scuseria–Ernzerhof (HSE06) ハイブリッド関数を用いた。理論計算結果より、Cd-rich と Te-rich の両組成において As_{Cd} 欠陥が 32 meV の準位を持つ浅いシングルドナーである事を明らかにした。 $\text{V}_{\text{Cd}}-\text{As}_{\text{Cd}}$ アクセプター複合欠陥は、ドナー準位とアクセプター準位間の level repulsion により、 As_{Cd} の位置が V_{Cd} の第一近接サイトから第三近接サイトまで変化するとき、欠陥準位が 250–330 meV まで変化する

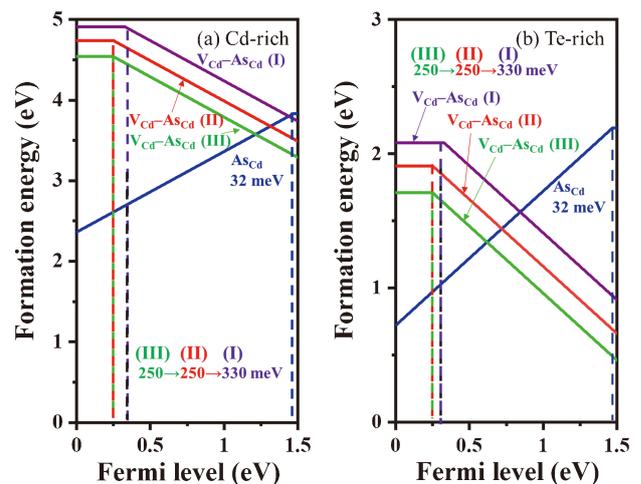


Fig. 10 (Color online) Calculated formation energies of isolated As_{Cd} defect and defect complex ($\text{V}_{\text{Cd}}-\text{As}_{\text{Cd}}$) as functions of the Fermi levels under (a) Cd-rich and (b) Te-rich conditions. The defect complexes with As_{Cd} at the first- ($\text{V}_{\text{Cd}}-\text{As}_{\text{Cd}}$ (I)), second- ($\text{V}_{\text{Cd}}-\text{As}_{\text{Cd}}$ (II)) and third- ($\text{V}_{\text{Cd}}-\text{As}_{\text{Cd}}$ (III)) neighbor site of V_{Cd} .

る深いシングルアクセプターである。As_{Cd} ドナー欠陥と V_{Cd}-As_{Cd} アクセプター複合欠陥の計算結果は、先述の実験結果と良い一致を示している。

シミュレーションより得られた As_{Cd} ドナー欠陥, As_{Te} アクセプター欠陥, V_{Cd}-As_{Cd} アクセプター複合欠陥それぞれの平面原子画像を Fig. 11 に示す。これらの結果を組み合わせることで最終的に、Fig. 12 に示すサンプル A の原子画像が得られ、これは XFH 測定で得られた Fig. 8a と良い一致を示した。実験と理論の両結果より、As_{Cd} ドナー欠陥と V_{Cd}-As_{Cd} アクセプター複合欠陥の存在と欠陥準位を決定した。XFH 測定を中心とした解析から、長年 group-V ドーピングにおける自己キャリア補償の原因とされていた AX センターは不適として、新たに浅い As_{Cd} ドナー欠陥が影響していることを提案した。さらにドーピング活性化率にも、深い欠陥準位を持つ V_{Cd}-As_{Cd} アクセプター複

合欠陥の存在が影響していることを明らかにした。

6. 環境と健康への影響

CdTe 太陽光発電が今後世界中で普及し、社会へ受け入れられるためには、潜在的な毒性の環境と健康への影響を考える必要がある。First Solar 社は CdTe 太陽電池のリーディングカンパニーであるため、この問題について長期間調査している。製造プロセス中の Cd 濃度評価では³³⁾, 0.11 μg/m³ であり、これは米国労働安全衛生庁 (OSHA) の定める許容ばく露限界 5 μg/m³ を十分下回っている。さらにモジュール当りの空気中への Cd 排出量は 9.56 μg/m²、製造中の廃水に含まれる Cd レベルは、36.2 μg/m² である。これらの Cd 排出は、First Solar 社製のモジュール変換効率 18.2% で考えると、発電量当たり空気中に 52 g/GW と排水中に 199 g/GW となる。空気中と排水中のモニタリングに加えて、長期にわたる従業員の健康モニタリングも実施されている³⁴⁾。血液検査と尿検査では、従業員の Cd ばく露量は OSHA の基準値を下回っており、非喫煙者の勤続年数に応じて統計的に優位な減少傾向を示している。しかしながら、喫煙者の場合は血中の Cd 濃度増加に影響している。

CdTe 太陽電池モジュールの懸念事項として、火災に巻き込まれた際に発がん性物質が放出される可能性が挙げられる³⁵⁾。構造物火災が発生した場合、木材、金属板、断熱材、樹脂外壁材、塗料、接着剤、家具、電子機器といった一般的な構成物からも発がん性物質や有毒物質は放出されている。そのため、CdTe 太陽電池が火災に巻き込まれたとしても事実上、社会的に許容可能であると判断されている。実際 Si 太陽電池モジュールの大部分はポリマー/プラスチックのバックシートを利用しており、不完全燃焼の条件下では有毒物質や発がん性物質を放出する。First Solar 社は、使用済み CdTe 太陽電池モジュールのリサイクルも注力しており、専用工場を運営している。製造時に廃棄された部品や廃棄されたモジュールから Cd, Te, ガラス、その他の材料を回収して再利用している。過去 10 年間にわたる大規模製造に移行する中で、モジュールリサイクルを保証し、その基金も設立している³⁶⁾。

7. むすび

本稿では、「group-V ドーピング」をキーワードとして現在の CdTe 太陽電池開発について紹介した。現在の group-V ドーピングの課題である低いドーピング活性化率の原因について、これまで理論計算から AX センターによるキャリア補償プロセスが支持されてきた。本稿では、XFH 測定を中心とした実験から As ドーパントに起因する点欠陥を直接観察し、As_{Cd} ドナー欠陥と V_{Cd}-As_{Cd} アクセプター複合欠陥の存在と欠陥準位を決定し、これらの欠

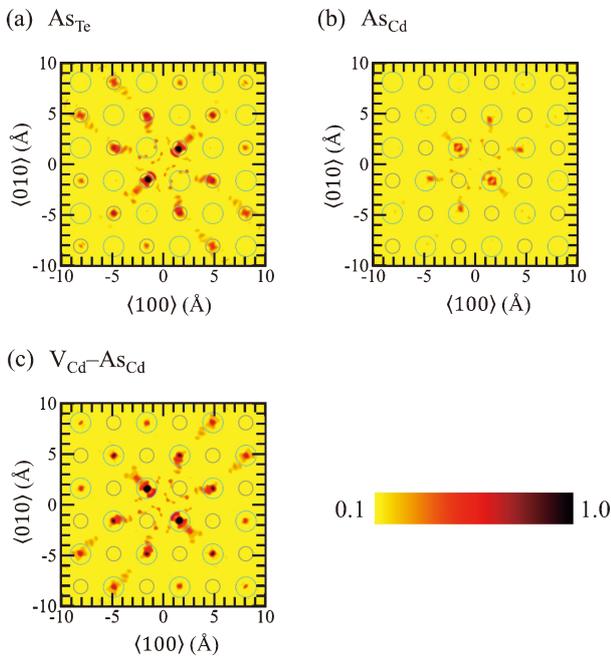


Fig. 11 (Color online) Simulated atomic images of (a) As_{Te} defect, (b) As_{Cd} defect, and (c) V_{Cd}-As_{Cd} complex in CdTe.

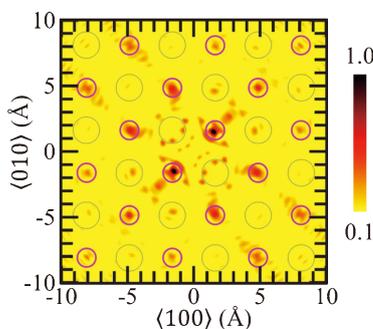


Fig. 12 (Color online) Simulated atomic image by the combination of simple substitutional As_{Cd} and As_{Te} defects, and V_{Cd}-As_{Cd} complex for the experimental atomic image of sample A shown in Fig. 8a.

陥が自己キャリア補償と低いドーピング活性化率に影響を及ぼすことを明らかにした。

First Solar社は、量産化を視野に入れて制御しやすいAs元素をドーパントとしたCdTe薄膜多結晶太陽電池において変換効率22.3%が達成されている³⁷⁾。しかしながら、この最新の研究成果においても数%のドーピング活性化率が課題である。先述の我々の研究では活性化率は少なくとも50%まで達成している。したがって、この課題はCdTeの材料としての本質的な制限ではなく、今回明らかとなった点欠陥の知見を利用した更なる研究開発により、変換効率25%が実現出来ると期待している。具体的な技術例として、我々はCd蒸気によるアニーリングと高温からの急冷処理によってAs_{Cd}ドナー欠陥を抑制している。

Group-Vドーピング以外に現在期待されている技術は、CdTeSe合金化が挙げられる。CdSeと混晶する事でバンドギャップを1.4–1.7 eVまで制御できるため³⁸⁾、バッファ層との界面側を合金化することでデバイス特性、特に電流密度を向上させる^{39,40)}。これはCuInGaSe₂ (CIGS)太陽電池で実証されているIn/Ga比を制御した傾斜伝導帯による効果と同じであると考えられており⁴¹⁾、CdTeSe中のバンドプロファイルの最適化が現在活発に行われている。Se合金化はgroup-VドーピングやCd-rich組成と同様に高効率化に必要な技術であり、相乗効果が期待出来る。本稿では、CdTeという太陽電池吸収材料に関する技術について述べたが、CdSバッファ層に代わる新たなMgZnOバッファ層⁴²⁾やgroup-VドーピングしたZnTe裏面電極⁴³⁾といったデバイスに関する技術開発も重要な課題である。

本稿で説明した技術はまだ開発が始まったばかりで入り込む余地がたくさんある。欧米がリードしている分野であるが、1990年代までは松下電器産業（現パナソニック）が日本から世界のCdTe太陽電池開発をリードしており、当時のワールドレコードを有し、モジュールの製造まで成功している背景がある⁴⁴⁾。我々も高品質なCdTe単結晶成長とそれをういた基礎研究から高効率化へアプローチしている。本稿をお読みいただいた読者が興味を持っていただければ幸甚である。

謝辞

本研究は、林好一教授（名古屋工業大学）、木村耕治助教（名古屋工業大学）、Su-Huai Wei教授（Beijing Computational Science Research Center）、Michael Scarpulla准教授（ユタ大学）、Darius Kuciauskas博士（NREL）との共同研究であり、共同研究者に感謝します。本稿を執筆するにあたりご助言いただいた西岡賢祐教授（宮崎大学）、吉野賢二教授（宮崎大学）に感謝します。本研究におけるXFH測定は、SPRING-8の一般研究課題（2020A1207）のもとにビームラインBL13XUで実施され、田尻寛男博士（高輝度光科学研究センター）に技術支援を受けたことを

感謝します。本研究の一部は、日本学術振興会海外特別研究員制度、科学研究費補助金20K15221、2022年度泉科学技術振興財団（2022J048）の助成の下に行われたものであり、感謝の意を表します。

参考文献

- 1) S. H. Wei and S. B. Zhang: *Phys. Rev. B* **66**, 155211 (2002).
- 2) J. H. Greenberg: *J. Crystal Growth* **161**, 1 (1996).
- 3) J. Ma, D. Kuciauskas, D. Albin, R. Bhattacharya, M. Reese, T. Barnes, J. V. Li, T. Gessert and S. H. Wei: *Phys. Rev. Lett.* **111**, 067402 (2013).
- 4) D. Kuciauskas, P. Dippo, A. Kanevce, Z. Zhao, L. Cheng, A. Los, M. Gloeckler and W. K. Metzger: *Appl. Phys. Lett.* **107**, 243906 (2015).
- 5) C. R. Corwine, A. O. Pudov, M. Gloeckler, S. H. Demtsu and J. R. Sites: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **82**, 481 (2004).
- 6) R. Triboulet and P. Siffert: *CdTe and Related Compounds; Physics, Defects, Heteroand Nano-structures, Crystal Growth, Surfaces and Applications Part I* (Elsevier, 2009).
- 7) A. Nagaoka, K. B. Han, S. Misra, T. Wilenski, T. D. Sparks and M. A. Scarpulla: *J. Crystal Growth* **467**, 6 (2017).
- 8) A. Nagaoka, D. Kuciauskas and M. A. Scarpulla: *Appl. Phys. Lett.* **111**, 232103 (2017).
- 9) A. Nagaoka, D. Kuciauskas, J. McCoy and M. A. Scarpulla: *Appl. Phys. Lett.* **112**, 192101 (2018).
- 10) A. Nagaoka, K. Nishioka, K. Yoshino, R. Katsube, Y. Nose, T. Masuda and M. A. Scarpulla: *Appl. Phys. Lett.* **116**, 132102 (2020).
- 11) F. J. Espinosa, J. Mustre de Leon, M. Zapata-Torres, R. Castro-Rodriguez, J. L. Peña, S. D. Conradson and N. J. Hess: *Phys. Rev. B* **55**, 7629 (1997).
- 12) F. J. Espinosa, J. Mustre de Leon, S. D. Conradson, J. L. Peña and M. Zapata-Torres: *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3446 (1999).
- 13) F. J. Espinosa, J. Mustre de Leon, S. D. Conradson, J. L. Peña and M. Zapata-Torres: *Phys. Rev. B* **61**, 7428 (2000).
- 14) G. L. Burton, D. R. Diercks, O. S. Ogedengbe, P. A. R. D. Jayathilaka, M. Edirisooriya, T. H. Myers, K. N. Zaunbrecher, J. Moseley, T. M. Barnes and B. P. Gorman: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **182**, 68 (2018).
- 15) G. Kartopu, O. Oklobia, D. Turkay, D. R. Diercks, B. P. Gorman, V. Barrioz, S. Campbell, J. D. Major, M. K. Al Turkestani, S. Yerci, T. M. Barnes, N. S. Beattie, G. Zoppi, S. Jones and S. J. C. Irvine: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **194**, 259 (2019).
- 16) J. J. Barton: *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3106 (1991).
- 17) T. Matsushita, T. Muro, F. Matsui, N. Happo, S. Hosokawa, K. Ohoyama, A. Sato-Tomita, Y. C. Sasaki and K. Hayashi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 061002 (2018).
- 18) K. Hayashi, N. Happo, S. Hosokawa, W. Hu and T. Matsushita: *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 093201 (2012).
- 19) First Solar Press Release, “American Solar: First Solar to Invest up to \$1.1 Billion in Fifth US Manufacturing Facility, Adding 3.5 GW of Nameplate Capacity in 2026, Jul. 2023.” Accessed: Aug. 8, 2023. <https://investor.firstsolar.com/news/news-details/2023/American-Solar-First-Solar-to-Invest-up-to-1.1-Billion-in-Fifth-US-Manufacturing-Facility-Adding-3.5-GW-of-Nameplate-Capacity-in-2026/default.aspx>.
- 20) M. A. Green, E. D. Dunlop, M. Yoshita, N. Kopidakis, K. Bothe, G. Siefer and X. Hao: *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **31**, 651 (2023).

- 21) First Solar Press Release, “First Solar Passes \$1 Per Watt Industry Milestone, Feb. 2009.” Accessed: Aug. 8, 2023.
- 22) H. M. Wikoff, S. B. Reese and M. O. Reese: *Joule* **6**, 1710 (2022).
- 23) J. Britt and C. Ferekides: *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2851 (1993).
- 24) W. Shockley and H. J. Queisser: *J. Appl. Phys.* **32**, 510 (1961).
- 25) J. M. Burst, J. N. Duenow, D. S. Albin, E. Colegrove, M. O. Reese, J. A. Aguiar, C. S. Jiang, M. K. Patel, M. M. Al-Jassim, D. Kuciauskas, S. Swain, T. Ablekim, K. G. Lynn and W. K. Metzger: *Nat. Energy* **1**, 16015 (2016).
- 26) G. Kartopu, O. Oklobia, D. Turkay, D. R. Diercks, B. P. Gorman, V. Barrioz, S. Campbell, J. D. Major, M. K. Al Turkestani, S. Yerci, T. M. Barnes, N. S. Beattie, G. Zoppi, S. Jones and S. J. C. Irvine: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **194**, 259 (2019).
- 27) P. M. Mooney: *J. Appl. Phys.* **67**, R1 (1990).
- 28) D. J. Chadi: *Phys. Rev. B* **59**, 15181 (1999).
- 29) E. Colegrove, J. H. Yang, S. P. Harvey, M. R. Young, J. M. Burst, J. N. Duenow, D. S. Albin, S. H. Wei and W. K. Metzger: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51**, 075102 (2018).
- 30) D. Krasikov and I. Sankin: *Phys. Rev. Mater.* **2**, 103803 (2018).
- 31) I. Chatratin, B. Dou, S. H. Wei and A. Janotti: *J. Phys. Chem. Lett.* **14**, 273 (2023).
- 32) S. R. Kavanagh, A. Walsh and D. O. Scanlon: *ACS Energy Lett.* **6**, 1392 (2021).
- 33) V. Fthenakis, C. Athias, A. Blumenthal, A. Kulur, J. Magliozzo and D. Ng: *Sustain. Energy Rev.* **123**, 109776 (2020).
- 34) P. Sinha, M. Fischman, J. Campbell, G. C. Lee and L. S. Lim: *IEEE 43rd photovolt. Spec. Conf.* 3587 (2016).
- 35) Assessing Fire Risks in Photovoltaic Systems and Developing Safety Concepts for Risk Minimization, *Energy*. gov. accessed: Aug. 8, 2023 <https://www.energy.gov/eere/solar/downloads/assessing-fire-risks-photovoltaic-systems-and-developing-safety-concepts-risk>.
- 36) M. A. Scarpulla, B. McCandless, A. B. Phillips, Y. Yan, M. J. Heben, C. Wolden, G. Xiong, W. K. Metzger, D. Mao, D. Krasikov, I. Sankin, S. Grover, A. Munshi, W. Sampath, J. R. Sites, A. Bothwell, D. Albin, M. O. Reese, A. Romeo, M. Nardone, R. Klie, J. M. Walls, T. Fiducia, A. Abbas and S. M. Hayes: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **255**, 112289 (2023).
- 37) R. Mallick, X. Li, C. Reich, X. Shan, W. Zhang, T. Nagle, L. Bok, E. Bickaci, N. Rosenblatt, D. Modi, R. Farshchi, C. Lee, J. Hack, S. Grover, N. Wolf, W. K. Metzger, D. Lu and G. Xiong: *IEEE J. Photovolt.* **13**, 510 (2023).
- 38) M. Lingg, S. Buecheler and A. N. Tiwari: *Coating* **9**, 520 (2019).
- 39) J. D. Poplawsky, W. Guo, N. Paudel, A. Ng, K. More, D. Leonard and Y. Yan: *Nat. Commun.* **7**, 12537 (2016).
- 40) T. A. M. Fiducia, B. G. Mendis, K. Li, C. R. M. Grovenor, A. H. Munshi, K. Barth, W. S. Sampath, L. D. Wright, A. Abbas, J. W. Bowers and J. M. Walls: *Nat. Energy* **4**, 504 (2019).
- 41) A. Chirilă, S. Buecheler, F. Pianezzi, P. Bloesch, C. Gretener, A. R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, J. Perrenoud, S. Seyrling, R. Verma, S. Nishiwaki, Y. E. Romanyuk, G. Bilger and A. N. Tiwari: *Nat. Mater.* **10**, 857 (2011).
- 42) A. H. Munshi, J. M. Kephart, A. Abbas, T. M. Shimpi, K. L. Barth, J. M. Walls and W. S. Sampath: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **176**, 9 (2018).
- 43) O. Oklobia, G. Kartopu and S. J. C. Irvine: *Materials* **12**, 3706 (2019).
- 44) NREL homepage, “Best Research-Cell Efficiency Chart & Champion Photovoltaic Module Efficiency Chart.” Accessed: Aug. 8, 2023. <https://www.nrel.gov/index.html>.

著者紹介



永岡 章

宮崎大学 准教授

E-mail: nagaoka.akira.m0 @ cc.miyazaki-u.ac.jp

専門: 結晶学, 再生可能エネルギー, 固体物理

【略歴】

2014年3月宮崎大学大学院農学工学総合研究科物質・情報工学専攻博士課程修了, 博士(工学)。2013年4月~2018年10月日本学術振興会特別研究員DC2(宮崎大学), PD(京都大学), 海外特別研究員(ユタ大学)を経て, 2018年11月より宮崎大学工学部環境・エネルギー工学研究センター助教, 2021年4月より現職。

Direct observation of point defects in group-V doped CdTe by X-ray fluorescence holography

Akira NAGAOKA Faculty of Engineering, University of Miyazaki, Miyazaki 889-2192, Japan

Abstract Control of the electronic defect populations in CdTe by the group-V element doping is the most promising current strategy for maximizing acceptor doping. In this paper, we will summarize some recent results of the direct observation of As dopant related point defect by the X-ray fluorescence holography (XFH) technique that contributed to a better understanding of the group-V doping process in CdTe. We will also review some of the topics that are important for CdTe photovoltaic.