

CdTe 太陽電池におけるカーボン電極を用いない  
CdTe 層への Cu ドーピング法の検討  
Cu doping of CdTe layer in polycrystalline CdTe thin-film solar cells  
without using Cu-doped carbon electrode

木更津工業高等専門学校 電気電子工学科  
岡本 保, 林 亮二, 原 茂樹, 小川 洋平

Tamotsu Okamoto, Ryoji Hayashi, Shigeki Hara and Yohei Ogawa  
Kisarazu National College of Technology

**Abstract** Cu doping of CdTe layer in CdTe solar cells without using Cu-doped carbon electrode was investigated. Cell performance was drastically improved by heat treatment after coating of Cu-doped diethylene glycol monobutyl ether (DEGBE) as compared with the cell without Cu doping. Capacitance-voltage (C-V) characteristics revealed that acceptor concentration increased with increasing the Cu concentration in DEGBE. These results suggest that Cu atoms are probably incorporated into CdTe layer as acceptors by the novel Cu-doping method.

## 1. はじめに

CdTe 太陽電池は、CdTe 光吸収層が約 1.5 eV と太陽電池として最適な禁制帯幅を有しており、簡単なプロセスで高速に作製できることから、低コストで高効率な薄膜太陽電池として有望である。従来の CdTe 太陽電池では一般的に、裏面電極に Cu を添加したカーボン電極を用い、これを熱処理することで、CdTe 層へ Cu 拡散を行っていた<sup>1-4)</sup>。CdTe 層への Cu ドーピングは CdTe 太陽電池の特性に大きな影響を及ぼすことが明らかになっている<sup>1-4)</sup>。しかし、CdTe 太陽電池を多接合型太陽電池に応用するために透明裏面電極を用いる場合や、サブストレート型 CdTe 太陽電池の場合には、このカーボン裏面電極を用いた CdTe 層への Cu 拡散を行うことができない。本研究では、Cu 添加カーボン裏面電極を用いない新たな Cu ドーピング法の検討を行ったので報告する。

## 2. 実験方法

作製した CdTe 太陽電池は glass/ITO/n-CdS/ p-CdTe/カーボン電極という構造を有している。CdS 窓層上に近接昇華法 (Close-Spaced Sublimation (CSS 法)) により CdTe 光吸収層の製膜を行った。基板温度は 595°C、ソース温度は 610°C とした。1 Torr 程度のアルゴン雰囲気中で、基板とソースを 2 mm と近接させて製膜を行った。CdTe 層の厚さは約 8 μm である。CdTe 薄膜を製膜後、CdTe 層の高品質化のために CdCl<sub>2</sub> 処理を行った。CdCl<sub>2</sub> 溶液をスピナーを用いて塗布した後に、415°C で 15 分間熱処理を行った。

従来の CdTe 太陽電池では、CdCl<sub>2</sub> 処理後に Cu ドープしたカーボン電極をスクリーン印刷により形成し、Cu を CdTe 層に拡散させるために熱処理を行っていた。今回、Cu ドープカーボン電極からの拡散に替わる CdTe 層への Cu 添加方法として、Cu を添加したジエチレングリコールモノブチルエーテル(DEGBE : C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>) を CdCl<sub>2</sub> 処理後の CdTe 層へ適量塗布し、熱処理を行った。DEGBE は電極形成用のカーボンペーストの希釈剤である。DEGBE 中の Cu 原料の濃度は 25 ~ 200 ppm の範囲で変化させ、Cu

拡散のための熱処理条件は従来の Cu ドープカーボン電極形成後の熱処理と同条件 (325°C、15 分) とした。さらに、従来の Cu ドープカーボン電極を有する CdTe 太陽電池との比較を行うために、Cu を添加していないカーボン裏面電極および Ag 電極を形成して CdTe 太陽電池を作製した。

CdTe 層のフォトルミネッセンス (PL) スペクトルを波長 405 nm の半導体レーザを励起光源とし、マルチチャンネル分光器 (浜松ホトニクス製 PMA-11) を用いて、約 6 K で測定した。

CdTe 層のアクセプタ密度 ( $N_A-N_D$ ) を C-V 法により測定した。C-V 測定にはセル構造の n-CdS/p-CdTe 接合を用いて室温で測定した。CdS 層のキャリア密度が十分に大きく ( $n \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )、空乏層は CdTe 側のみ広がると仮定してアクセプタ密度分布を求めた。周波数 10 kHz として、DC バイアス電圧を 0 ~ -1 V の範囲で変化させて測定した。

### 3. 結果および考察

図 1 に Cu ドープ DEGBE (Cu 濃度: 50 ppm) による Cu ドーピングを用いて作製した太陽電池の  $I$ - $V$  特性を示す。この図には、従来の Cu ドープカーボン電極を有する CdTe 太陽電池および Cu ドープを行っていない CdTe 太陽電池の  $I$ - $V$  特性も併せて示した。Cu を添加していない場合と従来の方法により Cu ドープした場合を比較すると、短絡電流密度  $J_{sc}$  および開放電圧  $V_{oc}$  が大幅に改善している。また、Cu ドープ DEGBE を用いた場合にも、Cu を添加していない場合と比較すると短絡電流密度  $J_{sc}$  および開放電圧  $V_{oc}$  が大幅に改善している。この結果は Cu ドープ DEGBE を塗布して熱処理を施すことにより Cu が CdTe 層にドーピングされたためと考えられる。しかし、Cu ドープ DEGBE を用いた場合の  $I$ - $V$  カーブの形状より、

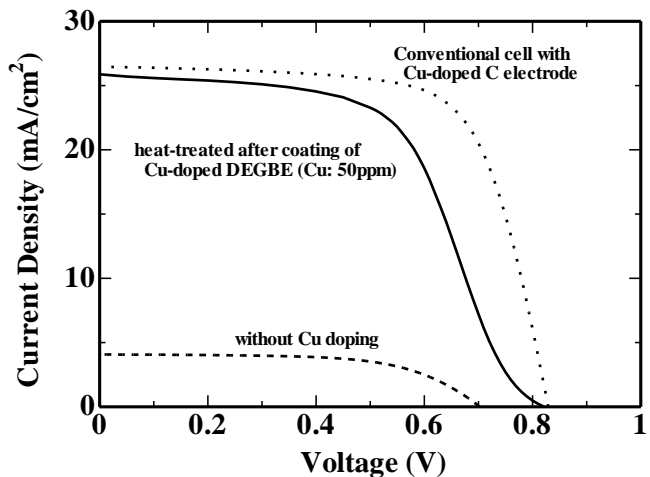


図 1. Cu ドープ DEGBE による Cu ドーピングを用いて作製した太陽電池の  $I$ - $V$  特性

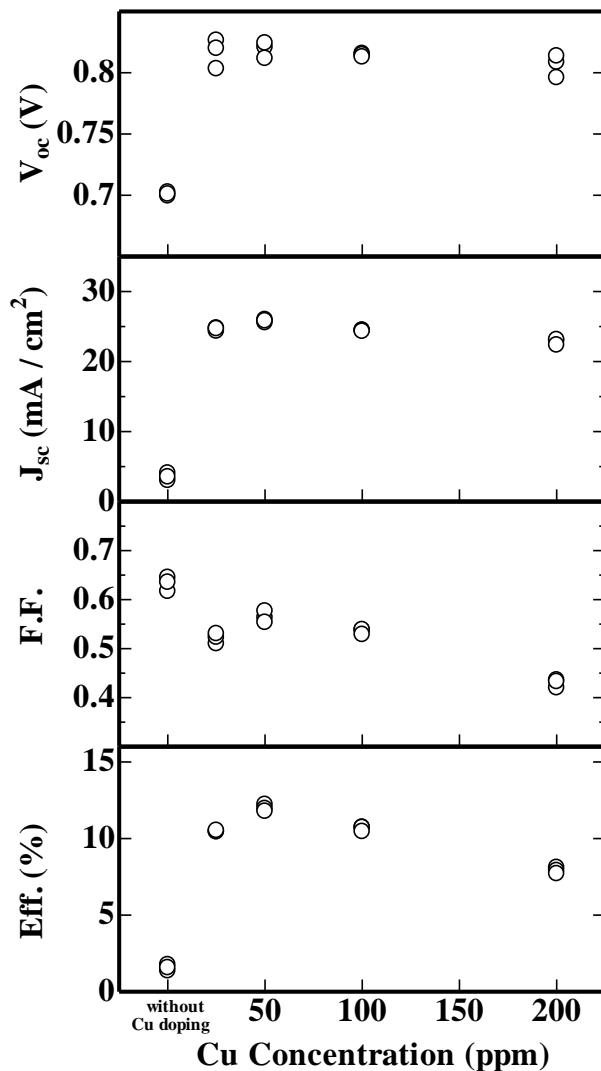


図 2. 太陽電池特性の DEGBE 中の Cu 濃度依存性

オーミック接触が取れていないことがわかる。これは裏面電極に Cu を添加していないカーボン電極をスクリーン印刷し、大気中で乾燥 (120°C、60 分) したのみであることによりオーミック接触が取れていないためと考えられる。

図 2 に太陽電池特性の DEGBE 中の Cu 濃度依存性を示す。この図からも、Cu ドープ DEGBE 塗布後の熱処理により、太陽電池特性が改善しており、この手法により Cu が CdTe 層中に拡散したことが示唆される。また、DEGBE 中の Cu 濃度が 100 ppm 以上になると変換効率が低下した。このことから、Cu を過度に添加すると太陽電池特性が低下することがわかった。また、Cu 濃度が 50 ppm 程度が最適であることがわかった。

Cu ドープ DEGBE による Cu ドーピング法の効果を明らかにするために、Cu ドープ DEGBE を塗布し熱処理を行った CdTe 層のフォトルミネッセンス (PL) 測定を行った。図 3 に PL スペクトルの DEGBE 中の Cu 濃度依存性を示す。比較のために、(a) Cu ドープのための熱処理を行っていない試料および (b) Cu ドープ DEGBE を塗布せずに熱処理を行った試料の PL スペクトルも併せて示した。すなわち、(a), (b) の試料は Cu ドーピングを行っていない CdTe 膜である。Cu ドープ DEGBE による Cu ドーピングを試みた CdTe 層の PL スペクトルは、Cu ドーピングを行わなかったものと比べ、1.47 eV 発光帯 (~840 nm) の強度が減少し、1.42 eV 発光帯 (~870 nm) のが支配的となった。1.47 eV 発光帯は転位や空孔などの欠陥に関連しているとの報告がなされている<sup>5)</sup>。1.42 eV 発光帯は Cd 空孔と Cl の複合欠陥に起因した発光<sup>4,6)</sup>あるいは  $\text{Cu}_{\text{Cd}}$  アクセプタと  $\text{Cl}_{\text{Te}}$  ドナによるドナ-アクセプタペア (DAP) 発光との報告がなされている<sup>7)</sup>。1.47 eV 発光帯の発光強度の低下はおそらく Cu ドーピングによる欠陥密度の低減によると考えられる。Cu ドーピングにより太陽電池特性が改善したのは欠陥密度が低減したためと考えられる。さらに、Cu 濃度が 100 ppm 以上では PL 発光強度が低下している。このことより、Cu を高濃度にドーピングすると CdTe 層の品質が低下し、その結果太陽電池特性が低下したと考えられる。

図 4 に C-V 法により測定した CdTe 層におけるアクセプタ密度分布の DEGBE 中の

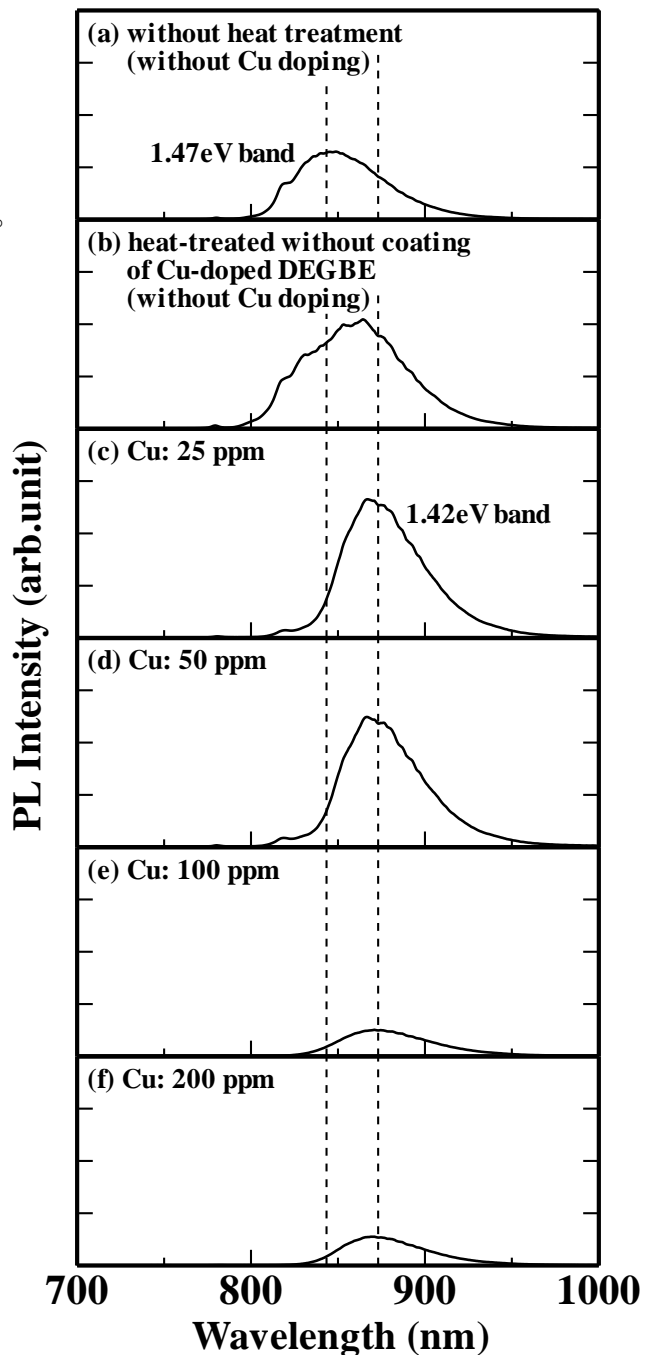


図 3. PL スペクトルの DEGBE 中の Cu 濃度依存性

Cu 濃度依存性を示す。この図によると、アクセプタ密度は CdS/CdTe 界面から裏面電極に向かって増加している。さらに、DEGBE 中の Cu 濃度が増加すると、アクセプタ密度が増加している。この結果は、Cu ドープ DEGBE を塗布して熱処理を施すことにより Cu が CdTe 層にアクセプタとしてドーピングされていることを示していると考えられる。

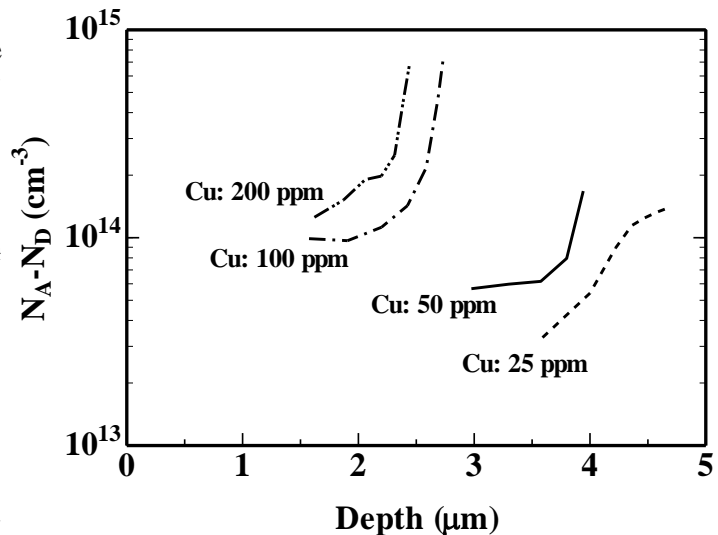


図4. CdTe 層におけるアクセプタ密度分布の DEGBE 中の Cu 濃度依存性  
低倍率集光型薄膜フルスペクトル太陽電池の研究開発（裏面透明電極作製技術）（再委託：東京工業大学）」、2011～2012 年度）の委託を受けて実施した。

### 謝辞

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) (「新エネルギー技術研究開発 革新的太陽光発電技術研究開発 (革新型太陽電池国際研究拠点整備事業) 低倍率集光型薄膜フルスペクトル太陽電池の研究開発 (裏面透明電極作製技術) (再委託：東京工業大学)」、2011～2012 年度) の委託を受けて実施した。

### 参考文献

- 1) X. Wu, Solar Energy **77**, 803 (2004).
- 2) T. Aramoto, S. Kumazawa, H. Higuchi, T. Arita, S. Shibutani, T. Nishio, J. Nakajima, M. Tsuji, A. Hanafusa, T. Hibino, K. Omura, H. Ohyama and M. Murozono, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 6304 (1997).
- 3) C. S. Ferekides, D. Marinskiy, V. Viswanathan, B. Tetali, V. Palekis and P. Selvaraj, D. L. Morel, Thin Solid Films **361-362**, 520 (2000).
- 4) T. Okamoto, Y. Matsuzaki, N. Amin, A. Yamada and M. Konagai, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 3894 (1998).
- 5) S. Seto, A. Tanaka, F. Takeda and K. Matsuura, J. Crystal Growth **138**, 346 (1994).
- 6) K. Ohba, T. Taguchi, C. Onodera, Y. Hiratake and A. Hiraki, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L1246 (1989).
- 7) J. Krustok, V. Valdna, K. Hjelt and H. Collan, J. Appl. Phys. **80**, 1757 (1996).