

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5502871号
(P5502871)

(45) 発行日 平成26年5月28日 (2014.5.28)

(24) 登録日 平成26年3月20日 (2014.3.20)

(51) Int. Cl. F I
 H O 1 L 31/06 (2012.01) H O 1 L 31/04 E

請求項の数 32 (全 22 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2011-528418 (P2011-528418) (86) (22) 出願日 平成21年9月28日 (2009.9.28) (65) 公表番号 特表2012-504331 (P2012-504331A) (43) 公表日 平成24年2月16日 (2012.2.16) (86) 国際出願番号 PCT/GB2009/002313 (87) 国際公開番号 W02010/035014 (87) 国際公開日 平成22年4月1日 (2010.4.1) 審査請求日 平成24年8月30日 (2012.8.30) (31) 優先権主張番号 0817803.0 (32) 優先日 平成20年9月29日 (2008.9.29) (33) 優先権主張国 英国 (GB)</p>	<p>(73) 特許権者 511078820 クアンタソル リミテッド Quantasol Limited 英国、サリー KT1 3GZ、キングス トン アボン テムズ、チャペル ミル ロード、キングスミル ビジネス パーク 14 14 Kingmill Busine ss Park, Chapel Mil l Road, Kingston up on Thames, Surrey K T1 3GZ, United King dom (74) 代理人 100086380 弁理士 吉田 稔</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 光起電性接合を含む太陽電池であって、前記第 1 光起電性接合が、
 第 1 および第 2 ドープバルク半導体領域；および
前記第 1 および第 2 ドープバルク半導体領域間に配置された真性領域を含み、
前記真性領域が、四元 InGaAsP から形成されかつ量子障壁によって分離された複
数の量子井戸を含み、
前記 InGaAsP 中の As と P の相対比が $A s_y$ と P_{1-y} 、ただし $0.2 < y < 0.5$ で規定され、

In、Ga、As および P の相対比が、前記 InGaAsP が GaAs またはゲルマニウムの格子定数の 2% 以内で格子整合する様な比である太陽電池。

【請求項 2】

As と P の前記相対比が $A s_y$ と P_{1-y} 、ただし $0.25 < y < 0.45$ で規定される、
 請求項 1 に記載の太陽電池。

【請求項 3】

少なくとも一部の前記量子障壁が、Ga、In および P を含む半導体材料から形成される、
 請求項 1 または 2 に記載の太陽電池。

【請求項 4】

少なくとも一部の前記量子障壁が三元 GaInP から形成される、
 請求項 3 に記載の太陽電池。

【請求項 5】

前記第 1 および第 2 ドープバルク半導体領域の少なくとも一方が、Ga、In および P を含むドープ半導体材料から形成される、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の太陽電池。

【請求項 6】

一部またはすべての前記量子井戸が、In、Ga、As、および P の相対比が、これらの量子井戸が前記第 1 ドープバルク半導体領域、前記第 2 ドープバルク半導体領域、および下層の基板の少なくとも 1 つに格子整合する様な比である InGaAsP から形成される、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の太陽電池。

【請求項 7】

前記量子井戸と前記量子障壁が、前記複数の量子井戸と前記量子障壁が、下層の基板の格子間隔および/または前記第 1 および第 2 ドープバルク半導体領域の少なくとも一方の格子間隔と一致する通常の格子間隔で平衡を保つ補正圧縮応力および引張応力を提供する様な組成と厚さを有する、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の太陽電池。

10

【請求項 8】

前記量子井戸の吸収バンド端が 700 nm と 740 nm の間の波長を有する、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の太陽電池。

【請求項 9】

前記真性領域が少なくとも 20 の前記量子井戸を含む、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の太陽電池。

【請求項 10】

20

一部またはすべての前記量子井戸が 15 nm 未満の厚さである、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の太陽電池。

【請求項 11】

少なくとも一部の前記量子井戸が、前記四元 InGaAsP により前記量子障壁から分離された GaAs のサブウェルを含む、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の太陽電池。

【請求項 12】

さらに下層の基板を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の太陽電池。

【請求項 13】

前記下層の基板が、GaAs、ゲルマニウム、および GaAs またはゲルマニウムに実質的に格子整合した基板のうちの一つである、請求項 12 に記載の太陽電池。

30

【請求項 14】

前記下層の基板が、 $\langle 111 \rangle$ または $\langle 110 \rangle$ 結晶面に対して (100) から 2 度を超える角度で切断されている、請求項 13 に記載の太陽電池。

【請求項 15】

太陽電池が、前記第 1 光起電性接合と前記下層の基板の間に配置された第 2 光起電性接合を含み、通常の光電流がすべての接合を通過する 2 つ以上の光起電性接合のタンデムセルを形成する、請求項 12 ~ 14 のいずれかに記載の太陽電池。

【請求項 16】

前記第 2 光起電性接合が、少なくとも 1000 nm の吸収端波長を有し、当該第 2 光起電性接合の吸収端波長は前記第 1 光起電性接合の吸収端波長よりも大きい、請求項 15 に記載の太陽電池。

40

【請求項 17】

前記第 2 光起電性接合が、複数の量子井戸を含む真性領域を含む、請求項 16 に記載の太陽電池。

【請求項 18】

前記第 2 光起電性接合の少なくとも一部の前記量子井戸が InGaAs から形成される、請求項 17 に記載の太陽電池。

【請求項 19】

前記第 2 光起電性接合の前記量子井戸が、少なくとも一部が GaAsP から形成された量子障壁間に配置されており、前記第 2 光起電性接合の前記量子井戸と前記量子障壁が、

50

前記複数の量子井戸と前記量子障壁が、前記下層の基板の格子間隔と一致する通常の格子間隔で平衡を保つ補正圧縮応力および引張応力を提供する様な組成と厚さを有する、請求項 18 に記載の太陽電池。

【請求項 20】

前記第 1 および第 2 光起電性接合の光電流が所定の照射条件に適合するように前記第 1 および第 2 光起電性接合を構成する、請求項 15 から 19 のいずれかの太陽電池。

【請求項 21】

太陽照射から発電する光起電力装置であって、
請求項 12 から 20 のいずれかに記載の太陽電池；および
集束された日光を太陽電池の表面に運ぶ様に配置された集光器
を含む装置。

10

【請求項 22】

前記集光器が少なくとも 50 倍に集束された前記日光を運ぶ、請求項 21 に記載の光起電力装置。

【請求項 23】

エピタキシャル成長を用いる太陽電池光起電性接合を形成する方法であって、
第 1 ドープバルク半導体層を形成し；
前記第 1 ドープバルク半導体層の上部に、量子障壁層によって分離された四元 InGaAsP の量子井戸層を含む真性領域を形成し、前記量子井戸は、 InGaAsP から形成され；

20

前記真性領域の上に第 2 ドープバルク半導体層を形成し、
前記量子井戸層は、 As と P の相対比が As_y と P_{1-y} 、ただし $0.2 < y < 0.5$ で規定され、

In 、 Ga 、 As および P の相対比は、前記 InGaAsP が、 GaAs の格子定数の 2% 以内で格子整合する様な比である、方法。

【請求項 24】

前記量子井戸が、 As と P の相対比が As_y と P_{1-y} 、ただし $0.25 < y < 0.45$ で既定される InGaAsP から形成される、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 25】

1 つまたは複数の前記量子障壁層が、 Ga 、 In および P を含む半導体材料から形成される、請求項 23 または 24 に記載の方法。

30

【請求項 26】

前記 1 つまたは複数の前記量子障壁層が三元 GaInP から形成される、請求項 25 の方法。

【請求項 27】

量子障壁層の形成から量子井戸層への移行が、ヒ素源の制御された導入と、対応するガリウム源の制御された低減により行われ、次の量子井戸層の形成への移行が、ヒ素源の停止と、対応するガリウム源の制御された増加により行われる、請求項 25 または 26 に記載の方法。

【請求項 28】

1 つまたは複数の前記第 1 および第 2 ドープバルク半導体層の少なくとも一方が、 Ga 、 In および P を含む半導体材料から、または 640 nm と 700 nm の間のバンド端を有する関連材料から形成される、請求項 23 ~ 27 のいずれかに記載の方法。

40

【請求項 29】

1 つまたは複数の InGaAsP の前記量子井戸層を形成することが、前記 InGaAsP 材料によって量子障壁層から分離された GaAs のサブウェル層を形成することを含む、請求項 23 ~ 28 のいずれかに記載の方法。

【請求項 30】

太陽電池光起電性接合であって、
 GaAs に格子整合した第 1 および第 2 ドープバルク半導体領域であって前記第 1 およ

50

び第2ドープバルク半導体領域の少なくとも一方が、Ga、InおよびPを含む半導体材料から形成される、第1および第2ドープバルク半導体領域；および

量子障壁層によって分離された複数の量子井戸層を含む、前記第1および第2ドープバルク半導体領域間に配置された真性領域であって、前記量子井戸層が四元GaInAsPから形成される真性領域

を含み、

前記GaInAsPの中のAsとPの相対比が $A_s y$ と P_{1-y} 、ただし $0.2 < y < 0.5$ で規定され、

In、Ga、AsおよびPの相対比は、前記InGaAsPが、GaAsまたはゲルマニウムの格子定数の2%以内で格子整合する様な比である、太陽電池光起電性接合。

10

【請求項31】

前記量子井戸層が、Ga、InおよびPを含む半導体材料から形成された量子障壁層によって分離された、請求項30に記載の光起電性接合。

【請求項32】

中に多重量子井戸を有する真性領域を含む、GaAsまたはGeに格子整合するGaInPに基づく光起電性接合中に、延長した吸収端を提供する方法であって、少なくとも一部の前記量子井戸を四元InGaAsP材料から形成することを含み、

前記GaInAsP材料の中のAsとPの相対比が $A_s y$ と P_{1-y} 、ただし $0.2 < y < 0.5$ で規定され、

In、Ga、AsおよびPの相対比は、前記InGaAsPが、GaAsまたはゲルマニウムの格子定数の2%以内で格子整合する様な比である、方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、真性領域中に多重量子井戸を有する光起電性接合 (photovoltaic junction) と、日光などの入射光から発電するこのような接合を含む光電池に関する。特に、これに限らないが、本接合を、高度に集束された日光を受け取るように構成され、真性領域中に応力平衡を保つ複数部の量子井戸/障壁を用いることにより、より長い波長まで延長された吸収端を有する、GaAsに基づく下側の光起電性接合を有するタンデム多接合型太陽電池中の上部接合として用いることができる。

30

【背景技術】

【0002】

US 2005/0247339には、その文献の図7に示されたタンデム型太陽電池が開示されており、ここではそれを図1に示す。示された太陽電池は、GaAs基板10 (あるいは能動または受動Ge基板)、基板上に形成され、約1040nmまでの波長の光子から発電するように構成された下側の光起電性接合12、および下側の接合の上に形成され、約720nm以下の波長の光子から発電するように構成された上側の光起電性接合16を含む。2つの光起電性接合はトンネル接合14により連結されているので、同じ光電流が両接合を通して、基板の下部と上側の接合の上部に位置する電極によって電気回路中に結合される。

40

【0003】

装置の効率を著しく低下させうる欠陥を最小限に抑えて多数の半導体層を互いの上に重ね合わせることができるよう、各半導体層の格子定数を下部の層の格子定数、すなわちGaAsまたはGe基板の格子定数に一致させなければならない。このために各層に用いることができる材料が強く制約される、ということは半導体技術の多くの領域でよく知られているが、この制約からの多少の逸脱は以下に説明するように可能である。

【0004】

下側の接合12は、高い量子効率で、約1040nmまでの波長の太陽スペクトルの大部分にわたる光子から発電することができる。しかし、より長波長の吸収端は一般に、より低い接合電圧で発生する光電流を生じさせるので、より短波長の光子からの電力の多く

50

は、遊離した電荷キャリアの迅速な熱化から、接合中で、吸収端に対応するバンドギャップエネルギーに失われる。より短波長の光子をより高い電圧で取り入れるために、上側の接合はより短波長の吸収端で構成されている。この主構造が、3つ、4つ、あるいはそれ以上の接合を有するタンデム型多接合太陽電池の開発の背景にあり、各接合の光電流を最大限の電圧で取り入れようとしている。このような多接合タンデムセルにおける制約は、より長波長の光が吸収される、適切なバンド端に近い接合まで、長波長の光が進入するように接合を積層する場合、全積層の光電流が各接合を通過する光電流と同じでなければならないことである。従ってこの装置は、最小光電流を生じる接合によって制限される。

【0005】

標準太陽スペクトルと各接合の特性を用いると、各接合の吸収端などの要因に依存する多接合タンデム装置の期待効率を計算することができる。下側の接合のバンドギャップと上側の接合のバンドギャップ（吸収端と密接な関係がある）に対する効率の等高線図例を、これはUS2005/0247339から引用されたもので、また図1のタンデムセルと同様の電池に関するのだが、ここでは図2に再掲する。GaAs p-n接合から形成した下側のセルと、GaInP p-n接合から形成した上側のセル（GaInPはGaAsに格子整合する組成物である）の特性を太い十字線（heavy crosshair）で示す。最適効率のためには、両接合のバンドギャップは、より長波長での吸収端と同等に下げなければならないことがわかる。等高線図の強い傾斜構造（strong diagonal structure）は、2つの接合によって生じる光電流を一致させる必要により生じる。

【0006】

図1に示した配列では、約1040nmの吸収端を有するInGaAs材料の薄層（量子井戸）を含む真性領域18を使用することによる単一のGaAs/GaAs p-n接合により、下側の接合の吸収端は約880nmより長い波長に伸びているが、薄い井戸中の量子効果は、この値を若干変化させる。InGaAs材料はGaAs基板と格子整合しないが、各量子井戸は、格子不整合を補正するGaAsP材料の障壁層の間に位置する。量子井戸と障壁が十分に薄ければ、また層の格子定数、弾性係数、厚さがバランスを保っていれば、真性領域は、極めて低い異常水準でGaAs基板の格子定数と整合することができる。このような状態を達成するための「応力平衡」技術が、WO03/012881に記載されている。

【0007】

上側のGaInPセルは同様に、インジウム濃度が上昇して吸収端がより長い波長にずれている量子井戸を含む真性領域と共に構成される。これらの量子井戸中で増大した格子定数は、インジウム濃度が減少した介在障壁によってバランスが保たれているので、障壁と井戸から形成された真性領域は、隣接したGaInPバルク領域の格子定数と、下層のGaAs基板の格子定数と整合する格子定数を有する。

【0008】

真性領域中の有効なビルトイン電場（built-in electric field）を維持するために、光により生じた電荷キャリアを拡散によらずに電場によって分離する様に、ドーピング不純物の濃度を極めて低く保たなければならない。不純物の濃度をより低くすることで、より厚い真性領域中のビルトイン電場を維持することができるが、不純物濃度の実用的な下限値によれば真性領域の厚さは約500nmから1500nmに限定される。WO03/012881に記載の方法によれば、井戸/障壁真性領域を、内部応力を介して生じる有意な欠陥なしにそのような厚さに構成することができるが、量子井戸の吸収断面は、それ自身が限られた厚さを持つ真性領域中で積算された井戸の全厚さに依存するので、より厚い量子井戸とより薄い障壁が望ましい。

【0009】

この観点から、GaInPから形成した上側の接合中に量子障壁/井戸真性領域を使用すると問題が生じる。GaAsの格子定数と整合させるためには、GaInP中のガリウム/インジウム比を約0.51/0.49としなければならない、その結果、吸収端は約670nmとなる。量子井戸層中の吸収端を約720nmに適切に延長するには、ガリウム

10

20

30

40

50

ノインジウム比を約0.4/0.6にする必要があり、その点で障壁は井戸の厚さの約2倍で応力平衡を達成する。多くのスペクトル条件において、著しく幅広い障壁を必要とする720nmより長い波長が望ましい。これは真性領域中の貴重な厚さを使い尽くし、潜在的な全厚さ、すなわち量子井戸材料の吸収断面を減少させる。さらに、応力平衡条件により、一定の吸収端を実現できる量子井戸の厚さと障壁の厚さの選択を制限することが必要となる。量子井戸システムを設計するには、選択肢により柔軟性を持たせることが好都合である。

【0010】

さらに、GaInPに基づく材料の連続した障壁と井戸層を完全溶液として、ガリウムとインジウム原子が隣接した(111)面上に一種類の領域を形成しがちである第III族のガリウムおよびインジウム材料の望ましくない順序づけをせずに、結晶構造中よく混合するのではなく、形成することは難しい。

10

【0011】

従って、延長された波長吸収端を有するGaInPに基づく別の障壁/井戸構造、さらに詳細にはGaAsまたはGe基板上の装置の一部として形成されうるこのような構造を提供することが望ましい。このような構造により、構造中の量子井戸が比較的大きな割合の厚さを持つことができ、井戸と障壁の厚さをより柔軟に選択できることがまた望ましい。このような構造が、より大きな信頼、欠点のない成長、第III族種のより確実に乱雑な混合を可能にすることがまた望ましい。

【先行技術文献】

20

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】US2005/0247339

【特許文献2】WO03/012881

【発明の概要】

【0013】

本発明は、InGaAsP四元材料で形成される連続した量子井戸を含む真性領域を有する光起電性接合を提供する。このような化合物は、三元GaInP材料を用いて得られる吸収端をより長い波長に延ばすことができる。

【0014】

30

この四元材料を第III族原子類とよく混合して形成でき、高効率で運転するための量子井戸光起電性接合を形成する上で重要な高い材料品質を提供できることが明らかとなった。相補的なInとGaの割合および相補的なAsとPの割合を適切に調節することで、材料の吸収端をかなりの波長範囲で必要に応じて調節することができ、例えば、タンデム型太陽電池中に用いる場合に、接合の性能を調整しながら、同時に所望の格子定数を有する井戸材料を与えることができる。このようにして、例えば、後に詳細に述べる、約700nmから800nmの波長に調節可能なバンド端を有するGaAs(またはGeなどの他の基板)と厳密に格子整合した材料を容易に得ることができ、約700nmから740nmの範囲は記載された一部の用途においては特に有用である。基板と格子整合していないが、補正障壁構造を有し応力平衡を保った構造中に用いられる類似の材料をまた得ることができる。

40

【0015】

好ましくは、少なくとも一部の量子井戸は、AsとPの相対比が As_y と P_{1-y} 、ただし $0.2 < y < 0.5$ で既定されるInGaAsP四元材料から生成されるか、InGaAsP四元材料を含むか、1つまたは複数のInGaAsP四元材料の層を含み、より好ましくは $0.25 < y < 0.45$ であり、いずれの場合もGaAsまたは他の基板材料と任意に格子整合する。先行技術においては、このようなバルク材料は混合しないことが予測され、実験により明らかになっている(K. Onabe, Jpn. J. Appl. Phys., 21, 797, 1982および本発明者らによる実験)。しかし、高い光ルミネセンスシグナル、狭い光ルミネセンスピーク幅、低いバックグラウンドの不純物レベル、そして高い照射強度における発光再結合に

50

支配される材料に特徴的な暗電流特性によって明らかのように、量子井戸構造中でこの材料を良好な材料品質で製造できることが今回明らかになった。50までとそれを超えるこれらの量子井戸を有する真性領域は、枯渇したままであることが観測される。

【0016】

井戸材料の組成物（障壁材料も同様）は通常、例えば、基板格子定数の2%以内に格子整合しなければならないが、これは用いられた応力平衡および/または他の方法の程度に依存する。参考として、数十の量子井戸を構成できる適切に正確な格子整合は、基板格子サイズの約0.1%以内、より好ましくは約0.03%を取り得る。応力平衡が数十の量子井戸とともに用いられる場合、量子井戸/障壁構造は類似の制約の影響を受ける、計算された独立の格子定数を有しなければならない。

10

【0017】

本発明はまた、論じられた光起電性接合のモノリシック成長を必要とすることによって規定することができ、接合と下層の基板間に介在するモノリシック層を含んでも含まなくてもよく、これは例えばGe、GaAs、または仮想基板、SiまたはGe、絶縁体などを含む類似の格子定数を有する他の材料であってもよい。一実施形態によれば、 a_s が、装置を上にも有する基板表面の格子定数であり、 a_{GaAs} がGaAsの格子定数であり、 a_{Ge} がGeの格子定数であれば、GaAsまたはGeのマッチングはそれぞれ、

【数1】

$$-0.001 < \frac{a_s - a_{GaAs}}{a_{GaAs}} < +0.001$$

20

または

【数2】

$$-0.001 < \frac{a_s - a_{Ge}}{a_{Ge}} < +0.001$$

となる。これは上記の0.1%の状態と一致し、調節すれば同じく上記の0.03%および2%の値を反映することができる。

【0018】

効率的に操作するために、量子井戸の厚さは好ましくは少なくとも2nmである。同様に、その厚さは好ましくは約15nm未満であり、より好ましくは10nm未満である。量子井戸の数を、望ましい光吸収および電流の量を提供するように構成することができる。しかし、好ましくは少なくとも15、より好ましくは少なくとも20の量子井戸を用いる。

30

【0019】

量子井戸は障壁層によって分離される。好都合には、これらは三元GaInP材料であってよい。そして交互の障壁層と井戸層を、エピタキシャル技術を用いてヒ素源を加えたり加えなかったりすることにより成長させることができる。ヒ素原子は通常、リン原子よりも遙かに容易にエピタキシャル成長中に組み込まれるので、必要とされるヒ素供給材料はリン供給材料よりも遙かに少なく、ヒ素供給材料の量を少し変化させるだけでよく、従って組み込まれるヒ素の割合を正確に容易に制御することができる。障壁はより一般的には、例えばAl、As、NまたはSbをさらに組み込んだ四元材料を含む、Ga、InおよびP含有半導体材料から形成することができる。

40

【0020】

GaAsまたはGeに格子整合した接合中でバンド端の波長を延長できる、GaInP障壁間の井戸の代替材料はGaAsである。しかし、このような連続した障壁と井戸を構成するには、かなり大きな流量のリン原材料をさらに加えたり加えなかったりすることが必要である。さらにGaAs井戸は、InGaAsPを用いた場合に可能なものよりも遙かに長い波長のバンド端を提供するので、従って光起電性接合の内蔵電圧は多くの目的には低すぎる。さらに、井戸のバンド端はこの材料を用いた調節可能な構成ではない。

50

【0021】

井戸材料の格子定数は障壁材料の格子定数と異なってもよく、その場合、井戸と障壁は基板に対して応力平衡を保っていなければならない、すなわち、障壁と井戸中の相互の圧縮応力と引張応力は、下層の基板の格子間隔（および/または井戸と障壁の上下にあるバルク半導体領域の格子間隔）に一致する通常の格子間隔で平衡が保たれていなければならない。異常を回避し、例えば30以上の多数の量子井戸の材料品質を良好にするために、この応力平衡は、層の厚さや格子定数と同様に材料の弾性係数を考慮することを必要とする。

【0022】

しかし好都合には、井戸材料と障壁材料の格子定数がともに実質的に基板の格子定数と一致するように、井戸と障壁の材料を選択することができる。これにより、井戸層と障壁層の厚さを応力平衡の制約に関係なく選択できる。これにより、真性領域中の量子井戸の全厚さを大きくすることができる。

10

【0023】

特に、下層の基板がGaAsまたはGeである場合、あるいは上面でGaAsまたはGeと格子整合する場合、障壁を三元GaInP材料から、井戸を四元InGaAsP材料から形成することができ、ここで両材料はGaAsまたはGeと実質的に格子整合する障壁や井戸を生じる組成を有する。好都合には、一方または両方が真性領域の上下にあるバルク半導体層をまたGaInP材料から、より一般的にはAl、As、NまたはSbなどの第4の元素を組み込んだ四元材料などの、Ga、InおよびP含有半導体材料であって、さらに必要に応じてGaAsまたはGeと格子整合した半導体材料から形成してもよい。また仮想基板を用いて、適当な格子間隔の下層の基板を提供してもよい。

20

【0024】

一変形例によれば、四元InGaAsP材料によって障壁層（通常GaInPの）から分離されたGaAsのサブウェル（subwell）を組み込むことによって、InGaAsP井戸を段階的井戸（stepped well）として形成してもよい。GaAsサブウェルを包含させて、InGaAsP-GaAs-InGaAsPの段階的井戸を形成することで、構造のバンド端を約850nmの波長まで延長することができる。InGaAsP層は、Asを含まないGaInPから、Pを含まないGaAsまでの移行を安定化させるのに役立つ。

30

【0025】

好ましくは、接合は太陽電池基板とモノシリックに形成される。接合を、装置の1つ、それ以上、あるいは他のすべてのタンデム接合とモノシリックに形成してもよい。

【0026】

本発明はまた、上記の光起電性接合、半導体基板、および光電流と光電圧を接合からロードへ連結するように配置された電極を含む太陽電池を提供する。

【0027】

太陽電池は、2つ、3つ、4つまたはそれ以上の光起電性接合、特に同じ光電流がすべての接合を通過するようにタンデム構成に配列された光起電性接合を含むことができる。このような配列中では、1つまたは複数の接合の吸収バンド端を調節する能力は、典型的な照射条件下における各接合の光電流と一致させるために重要であり、1つまたは複数の接合中にInGaAsP井戸を利用することはこれに寄与する。

40

【0028】

特に、四元InGaAsP材料の井戸を有する光起電性接合は、上部の層からの入射光を受け取るように配置された上側の接合を提供することができ、太陽電池は上側の接合からの光を受け取るように配置された少なくとも1つの下側の接合をさらに含む。下側の接合で受け取られる光は、上側の接合によって吸収されなかった入射光であってもよいが、量子井戸中での電荷キャリアの発光再結合の過程によって上側の接合によって放出された光子をまた含んでもよい。

【0029】

50

一般に下側の接合は、上側の接合より長い波長を有する吸収端によって特徴付けられ、例えばGaAs、GaAsP、InGaAsなどのGaAs材料に基づく。特に、下側の真性領域は、GaAsPの量子障壁により分離されるInGaAsの量子井戸を有する真性領域を含むことができる。好適な太陽電池には、GaAsP障壁と応力平衡を保ち、下層のGaAsまたはGe基板の格子定数と一致する約20から100のInGaAsの量子井戸を用いることができる。下側の接合の井戸は、好ましくは1000nmを超える吸収バンド端波長(約875nmの通常のGaAs接合のバンド端に匹敵する)、より好ましくは1020nmを超える吸収バンド端波長を有するInGaAs材料によって特徴付けられる。このような下側の接合を形成することにより、通常のGaInPの上側の接合が合致するには不十分な光電流しか提供しないような、通常のGaAs光起電性接合と比較して、典型的な照射で著しく増加した光電流を提供することができる。従って、上側の接合中に四元InGaAsP材料の量子井戸を用いることで合致する光電流を提供することができ、これは組成物と井戸の厚さを調整することによりさらに調節可能で、太陽電池を広範囲の照射条件に最適化できる。

【0030】

上記の光起電性接合と太陽電池を特に集光セルとして用いることができ、太陽光が、例えば太陽電池表面で少なくとも約50倍、より好ましくは少なくとも100倍に集束された高照射条件下で作動させる。このために本発明はまた、1つまたは複数の上記のような太陽電池、集束された日光を1つまたは複数の太陽電池に誘導するように配置された太陽集光器、1つまたは複数の太陽電池から電力を集めるように配置された電気回路を含む装置を提供する。

【0031】

本発明はまた、反応チャンパー中、エピタキシャル成長技術、例えばMOVPEを用いる光起電性接合の形成方法であって、第1バルク半導体層を形成し、第1バルク層の上部に障壁層と四元InGaAsP材料の量子井戸層を交互に含む真性領域を形成し、第2バルク半導体層を真性領域の上部に形成する方法を提供する。障壁、量子井戸およびバルク半導体層は上記の特性を種々組み合わせることで有することができ、接合を多接合型光起電力装置の一部として形成してもよい。特に障壁層をGaInPから形成してもよく、一方または両方のバルク半導体領域をGaInPから形成してもよく、基板はGaAsまたはGeあるいは前面を有するか、提示される格子定数がGaAsまたはGeの格子定数と実質的に一致する仮想基板または他の基板であってもよい。

【0032】

好ましくは本接合、そして好ましくはまた何らかの他の光起電性接合を、互いにまた基板とモノシリックに形成し、モノシリックに成長した太陽電池装置を形成するが、もちろん金属化などの他のステップが通常必要とされる。

【0033】

本発明をまた、太陽電池や他の光起電性接合以外、例えばLED、レーザー、フォトダイオードに応用してもよく、従ってp-i-n接合を有する電子および/または光学装置を提供し、ここでこの接合の真性領域はInGaAsP四元材料から形成された連続した量子井戸を含む。好ましくは、量子井戸は適宜また上記のようにGaAs基板と格子整合するなどの他の特性を有する。

【0034】

本発明の実施形態を、一例として、図面を参照して以下に記載する。

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】US2005/0247339に論じられたタンデム型太陽電池を示す図である。

【図2】典型的な太陽照射下における、図1の太陽電池と類似のタンデム型太陽電池の上部および底部接合の様々なバンドギャップの効率を示す図である。

【図3】本発明の第1実施形態のタンデム接合型太陽電池の構造を示す図である。

10

20

30

40

50

【図4】本発明の第2の、より詳細な実施形態のタンデム接合型太陽電池の構造を示す図である。

【図5】GaInPに基づき、真性領域中にInGaAsPの22の量子井戸を含む、第2実施形態の上部光接合の実測および予測暗電流の図であり、バイアス約1.4V（ほぼセルの作動電圧）でのより急な勾配と、「発光限界（radiative limit）」を示す曲線の予測への近接はともに、発光結合（radiative combination）の支配と一致する良好な材料品質を示す。

【図6】GaInPに基づき、真性領域中にGaAsの5つの量子井戸を含む光接合の実測および予測暗電流の図。著しく高い暗電流（1Vバイアスにおいて約100倍）は、図5中のセルより遙かに高い再結合と低いセル効率を示す。

【図7】図5の装置の実測および予測内部量子効率の図である。

【図8】図6の装置の実測および予測内部量子効率の図である。

【図9】図5および7の装置の内部量子効率の図であり、50のGaAsP量子井戸を含む下側の接合の予測値、下側と上側を組み合わせた接合の実測および予測値、従来のタンデム型装置の上部セルの実測値も示す。

【図10】本発明を具現化した多重量子井戸構造のエピタキシャル成長系をまとめた図である。

【図11】GaAsのサブウェルを用意して段階的構造を形成する、InGaAsP量子井戸系の変形例を示す図である。

【図12】上記の光電池に用いる集光器システムを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0036】

図3を参照しながら、本発明の第1実施形態の太陽電池の構造を模式的に示す。必ずしもすべての層が図中に示されているわけではない。大まかには、セルは基板20を含み、その上に下側の光起電性接合22が形成されている。トンネル接合24が下側の接合22の上に形成され、上側の光起電性接合26がトンネル接合24の上に形成される。上側の光起電性接合の上にある構造は窓層28を含んでもよく、電極30が窓層の上と基板の下に通常配置される。太陽電池は電池の上部に照射32、一般には集束された太陽照射を供給することにより作動し、発生した電力を電極30への接続により引き出す。上側の光起電性接合は、接合のバンド端より高いエネルギーを有する入射光子を吸収する。より低いエネルギーの光子はより低いエネルギーバンド端を有する下側の接合へ通過する。より高いエネルギーのバンド端材料はより高い接合電圧を通常提供するので、入射光の光子はしたがって可能であればより高い電圧で電流を発生させるのに用いられ、一方より低いエネルギーの光子は下側の接合によって回収され廃棄されない。

【0037】

下側と上側の光起電性接合はそれぞれp-i-n接合として示されている。このような接合には、作動中に真性領域iが完全に枯渇して、照射32によって真性領域中で発生した電荷キャリアが、接合の電場によって隣接したp-およびn-ドープバルク半導体領域に運ばれることが、一般に意図されている。もちろん、本実施例および他の実施例において、ドーピングの極性は必要に応じて反転してもよい。

【0038】

上側の接合の真性領域は複数の量子井戸から形成され、各井戸はInGaAsP材料を含む。

【0039】

太陽電池に他の材料を選択することは様々な要素や制約に依存し、特定の詳細な実施例を下記の第2実施形態に示す。一般に、基板はGaAsまたはゲルマニウム製であってよく、下側の光起電性接合はGaAsに基づく接合であってよい。特に下側の接合はp-i-n接合であってよく、GaAsから形成されたバルク半導体領域を有してもよい。下側の接合の真性領域は、例えば接合のバンド端をより長い波長に延長するために、それ自体が量子井戸を含んでもよい。これらの井戸と周囲の障壁は、先行技術およびこの書類の他

10

20

30

40

50

の箇所において論じられている方法で応力平衡またはひずみ平衡を保つことができ、例えば真性領域のバンド端をより長い波長に延長することができるようにする。これは、装置が、利用できる入射光スペクトルをよりよく利用するために重要である。装置中の、下側と上側の接合の間、上、または下に他の光起電性接合があってもよく、および/または下側の接合を省略してもよい。

【0040】

示された上側の接合の量子井戸は、量子障壁の間に配置される。これらの障壁は三元 GaInP または GaInP に基づく四元製であってよく、上側の接合のバルク p - 領域およびバルク n - 領域の一方または両方も同様に GaInP または GaInP に基づく四元から構成することができるが、他の材料を用いてもよく、その場合は真性領域の周囲はより複雑な構造となる。一般に、バルク p - 領域と n - 領域および量子井戸と障壁の材料は、下側の光起電性接合と下層の GaAs または Ge 基板と格子整合してもよいが、この書類の他の箇所に記載されているように必要に応じてひずみ/応力平衡を保った井戸と障壁を用いてもよい。この構造中に InGaAsP の量子井戸を用いることで、真性領域のバンド端をより長い波長に延長することができる。これを用いて上側の接合の光電流を制御して、上記の GaAs に基づく接合などの下にある接合の光電流に、より整合させることができる。

10

【0041】

約 0.25 から 0.45 の間のヒ素の割合が InGaAsP に、特に約 2% 以内で GaAs と格子整合する材料に好適であることが明らかとなった。第 III 属元素の割合を調節して好適な格子サイズとして、例えば特定の基板に整合させる、または基板に対して相補的な障壁組成物のバランスを保たせることができる。

20

【0042】

1 つまたは複数の、鏡やブラッグ反射構造物などの反射構造物が本太陽電池中に含まれてもよく、これにより入射光の光子または接合中で発光再結合によって生じた光子を反射して接合に戻す。例えば、このような構造を下側の光起電性接合と基板の間に配置することができる。

【0043】

図 4 を参照しながら、本発明の第 2 実施形態の構造を説明する。これは第 1 実施形態の構造のより詳細な例であり、電極などの態様の一部を明確にするために省略する。この第 2 実施形態を、第 1 実施形態に関して記載したような種々の方法で適応および使用することができる。第 2 実施形態の個別細部を、当該技術者に明らかな種々の方法で第 1 実施形態に応用することができる。例えば、第 2 実施形態の上側の光起電性接合の詳細を、第 1 実施形態に関して一般的に論じた、種々の異なった太陽電池構造中に用いることができる。

30

【0044】

第 2 実施形態の太陽電池は、有機金属気相成長法 (MOVPE) を用いて GaAs 基板 50 上に形成されるが、他のエピタキシャル技術を用いてもよい。示された主要な層は、基板から順に、下側の光起電性接合、トンネル接合、そして上側の光起電性接合である。図に示す様に、下側の光起電性接合は、n - ドープ GaAs バルク半導体層 52、第 1 多重量子井戸 (MQW) 構造 54、および p - ドープ GaAs バルク半導体層 56 を含む。そして AlGaAs 窓層 58 が設けられ、続いてトンネル接合 60 が配置される。上側の光起電性接合は、n - ドープ GaInP バルク半導体層 62、第 2 多重量子井戸構造 64、および p - ドープ GaInP 層を含む。

40

【0045】

下側の多重量子井戸構造は、数十の薄層、好ましくは 30 層以上の、周囲のバルク GaAs 材料より長い波長のバンド端を有する量子井戸材料を含む。井戸材料のバンド端は好ましくは 1000 nm を超える波長、例えば 1020 nm、1040 nm または 1100 nm までも延長しており、先行技術に記載されたように、入射太陽スペクトルをよりよく使用できる。これは、例えば US 2005/0247339 と US 2003/00893

50

92 (ともに、あらゆる目的においてここに援用される)に記載された種々の方法で達成されうる。ここに記載する第2実施形態において、下側の接合の井戸は、周囲のバルク材料および/または基板よりも大きな格子定数を有するInGaAs三元材料を用いて形成される。必要以上に効率を下げる程度まで接合中のキャリア再結合を増加させうる格子欠陥の形成を回避するために、井戸間の量子障壁層は、相応により小さい格子定数を有する材料から、この例ではGaAsP三元材料を用いて形成されるので、層の厚さ、格子パラメータおよび材料の弾性係数を考慮すると、量子井戸構造は基板の格子定数と一致する全体的な格子定数を有する。

【0046】

上側の量子井戸構造は同様に構成されるが、三元GaInP材料の障壁層間の四元InGaAsP材料から形成された多重量子井戸を用いる。第2実施形態において、上側の接合の井戸と障壁はともに、周囲のGaInPバルク領域と、またGaAs基板と格子整合した材料製であり、第1量子井戸構造の様にひずみまたは応力平衡を保っていないが、このような方法は必要に応じて用いることができる。

【0047】

より詳細には、第2実施形態の太陽電池の層は、基板から上向きに大まかに以下のように設けることができる。

- GaAs基板 - 111面に10度で切断された(100)基板の使用は、[100]基板に3度で切断された通常の(100)の代わりに用いることができ、これによりGaInP層中のIII族原子の不規則化を増大する(<111>または<110>結晶面から2度を超える、好ましくは7度を超えることがまた利点である)、

- ケイ素原子で $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の密度までnドーピングされた100nm厚さのGaAs層、

- $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ のケイ素原子でnドーピングされた2000nmGaAs、

- 50の量子井戸、それぞれ6.8nm厚さの $\text{In}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{As}$ はそれぞれ28.6nm厚さの $\text{Ga}_{0.89}\text{AsP}_{0.11}$ の量子障壁で分離され、末端井戸の外側に半分の厚さの障壁を有し、井戸は半値幅57.7meVを有する1016nmの光ルミネセンスピークによって特徴付けられる、

- 非ドーピング10nmGaAs、

- $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の炭素原子でpドーピングされた400nmGaAsエミッター、

- 43nmの $\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ のp窓、

- ケイ素原子で高密度にpドーピングされた15nmの $\text{Al}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{As}$ と、高密度にnドーピングされた15nmのGaAsのトンネル接合、

- 30nmのAlInP、ケイ素原子でnドーピングされた少数キャリア反射体、

- GaAsに格子整合し、 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ のケイ素原子でnドーピングされた570nmのGaInP、

- 22の量子井戸、それぞれ4.4nm厚さのGaInAsP(組成は以下参照)がそれぞれ15.4nm厚さのGaInP量子障壁で分離されており、すべてがGaAsに格子整合し(または極めて密接に整合し、ごくわずかなひずみ平衡を保っている)、井戸は、19.8nmのX線周期を有し、用いられた4インチのウエハの中央で716nmの光ルミネセンスピークによって特徴付けられる、

- GaAsに格子整合した60nmのGaInP、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の亜鉛原子でドーピングされている、

- GaAsに格子整合した40nmのGaInP、 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の亜鉛原子でドーピングされている、

- GaAsに格子整合した30nmのAlInP、 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の亜鉛原子でドーピングされている、

- $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の炭素原子でpドーピングされた150nmのGaAs。

【0048】

そして好適な電極接点と保護層を所望により追加する。

10

20

30

40

50

【0049】

GaInAsP量子井戸中のInとPの割合は、上記の層のリスト中において特定されない。井戸のバンド端、すなわち太陽電池の特性を、これらの割合、特にインジウムとリンの相対比を変化させることによって調整することができ、GaとAsの割合を調節して井戸をGaAsに格子整合させたままにすることができる。「半導体：データハンドブック」、O.Madelung、Birkhauser、2004年、167～168ページによれば、GaInAsPは

$$\text{Ga}_{(1+y)/2.08} \text{In}_{(1+y)/2.08} \text{As}_y \text{P}_{1-y}$$

10

によるyのすべての値でGaAsと整合することができる。

【0050】

y = 0からy = 1の全範囲の値は、約1.42 eVから約1.9 eVの第2量子井戸構造の井戸にバンドギャップ範囲をもたらす。本発明に関してyの1つの好適な値は約y = 0.33にあり、これにはGa_{0.66}In_{0.34}As_{0.33}P_{0.67}の組成が当てはまる。GaAsに格子整合する他の好適な組成はGa_{0.705}In_{0.295}As_{0.4}P_{0.6}であり、4.4 nm厚さの量子井戸に約724 nmまでの吸収を与える。少なくとも約0.25から0.45のyの値が、任意に約0.2から約0.5の値が、数パーセント以内で（例えば2%）GaAsまたはGeに格子整合したGaInAsP化合物に好適である。この範囲において、四元GaInAsP量子井戸は、上側の接合の光電流を適度に増加させ、そして上側の接合の電圧出力を著しく低下させることなく、下側のGaAsに基づく接合の光電流と一致する上側の接合の光電流には十分に増加させる。y = 0.33において、井戸のバンド端は、約650 nmにあるバルクGaInP光起電性接合のバンド端を約70 nm、一部は40 nm超えるところにある。図2の考察中にほのめかしたように、さらに制御して太陽電池を特定のスペクトル条件に最適化するならば、下側の接合の井戸の材料組成をまた調節してバンド端と、類似の特性を制御することができる。

20

【0051】

図5は、上に詳述した本発明を具現化するタンデム型装置の上側の光起電性接合の実験室試験で測定した暗電流（黒丸）を示す。具体的には、被検装置は実質的にGaAsに格子整合したInGaAsP量子井戸を用い（被検装置は井戸と障壁間にごくわずかなひずみ平衡を保って形成され、真性領域の格子定数を基板と一致させた）、ヒ素の割合が約0.28でインジウムの割合が約0.66である（正確な格子整合には約0.64のインジウム割合が必要である）。この組成は上記のK. Onabeの文献で報告された「非混和性ギャップ」中にあるが、図5と7は、これが高ルミネセンス、従ってまた発光吸収効率を有する薄い量子井戸構造として正常に形成できることを示している。

30

【0052】

暗電流とは、接合の光起電性接合が照射されていないが、横座標の電圧を用いて期待されたダイオード伝導の方向に順バイアスをつけたときに生じるダイオード電流である。タンデム型装置の上側の接合からの暗電流を測定するために、上側の接合だけを含む試験装置を形成する。

40

【0053】

試験される接合の全体の性能は、暗電流を差し引いた開回路光電流によりシミュレートできるので、より低い暗電流は一般に太陽電池性能が改良されたことを示す。より高い順バイアスは装置中でより大きな暗電流を生じさせるので、またより高い照射レベル下での作用の代わりとなる。

【0054】

被検装置はまた、「量子井戸太陽電池の効率限界 (Efficiency limits of quantum well solar cells)」、J.P.Connolly等、第19回ヨーロッパ光起電性太陽エネルギー会議 (19th European Photovoltaic Solar Energy Conference)、パリ、2004年6月、プロシーディング、355～359ページに記載された「SOL」モデルを用いてシミュレ

50

ートされている。唯一の自由パラメーターであるキャリア寿命を調節してモデルをデータに良好に適合させ（実線で示される「理論全量」）、ここで寿命は90.0 nsの値を有する。グラフに示される R_s の値は装置の直列内部抵抗であり、約 10^3 A/m^2 を超える暗電流に影響を与え、装置バイアスの一次関数に向かって暗電流密度を減少させてゆく（図5は線形対数プロットであることに注意）。本モデルはまた性能の理論的境界を、種々の仮説に基づいて、比較のために可視化することができる。三角の印を含む線は、固有p-n接合電場中のドリフトに対するキャリア拡散の平衡を保たせる理想的なダイオード作用のためのShockleyの式から期待される遙かに低い電流を示す。丸印を含む線は、不可避の、電荷キャリアの光生成と逆の工程である電荷キャリアの光再結合を考慮したときの、発光限界において期待される電流を示す。プラスの印を含む線はまた、格子欠陥や類似の不具合と関係があるトラップ状態を介した再結合による非発光Shockley-Read-Hallキャリア損失を考慮に入れている。

10

【0055】

図5では、発光限界と理想Shockley曲線は約一桁だけ離れている。重要なことは、実測および予測暗電流は共に、高バイアスおよび高電流密度で発光限界曲線に近づき交わることである。暗電流測定中のより高いバイアスは太陽電池の作動可能な条件下でより高い照射レベルの代わりになるので、このセルは、この場合約100~200倍の標準太陽照射に相当する高照射レベル下で、効率の理論発光限界に接近することがわかる。これは非発光機構を介するキャリア損失を無視できるレベルまで減らすことにより達成され、ひいては量子井戸と障壁材料の極めて良好な材料品質と、極めて高効率な太陽電池を与えることができることを示している。

20

【0056】

図5と比較するために、図6は遙かに低い性能を示す試験装置の同等な暗電流曲線を示している。本装置にはGaAsに格子整合したGaInPに基づく上側の光起電性接合を組み込んでおり、真性領域にはGaAsから形成された5つの量子井戸が補充されている。図8中の量子効率から明らかのように、これにより、GaInPの1.85 eVのバンドギャップよりかなり低いエネルギーを有する光子が吸収される。この追加の吸収範囲は、真性領域がGaInPだけの構造と比較して優れた光電流を与えることが期待される。しかし、井戸の大変重大な性質（すなわち低エネルギーバンドギャップ）はまた、図5の接合と比較して、接合の電圧が下がり、暗電流が著しく上昇して、太陽電池接合としての全性能が悪影響を受けることを意味する。

30

【0057】

図8中の量子効率（0.7未満のピーク）が図7の量子効率（約0.95のピーク）よりはるかに低いことにも留意されたい。このことは、真性領域中の帯電した不純物による電場の消失を示している。

【0058】

詳細には、図6の装置は、

- $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ でnドープされたGaAsの500 nm厚さのn-バッファ層、
- $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ でSiドープされたAlInPの60 nmの少数キャリア反射体層、
- $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ でSiドープされたGaInPの570 nmのバルクn-領域、
- 障壁および井戸の5回繰り返し層、障壁は60 nmの非ドープGaInPであり、井戸層は6 nmの非ドープGaAsである、
- 非ドープGaInPの100 nm厚さのi-領域バッファ層、
- $7.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ でZnドープされた100 nmのバルクp-領域、
- 10^{18} cm^{-3} でZnドープされたAlInPの30 nm窓層、および
- $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ でCドープされた150 nmのGaAsキャップ、を含む。

40

【0059】

50

図6では、適合されたキャリア寿命はわずか23 nsと短く、約0.6 Vを超える暗電流がすべてのバイアスでShockley-Read-Hallキャリア損失により支配されていることが明らかで、量子井戸中の材料品質が劣っており不十分な太陽電池であることが示されている。用いられた直流抵抗が高い(2900 Ohms/m²)にもかかわらず、予測および実測暗電流のいずれもが丸で示された発光限界に接近することなく、実測暗電流は高バイアスにおいてさえも理想Shockley曲線による電流より数桁大きい。

【0060】

図7および8は、それぞれ図5および6の暗電流プロットで用いたものと同じ装置の実験室試験において測定した内部量子効率(黒丸)を示す。量子効率は、既定波長の光子を装置中で吸収し、生成する電荷キャリアを電気接点で回収し、その結果電流がセルを通過する確率である。従って量子効率曲線下の面積は、入射光(例えば太陽スペクトル)の波長依存性によって加重された場合、装置によって発生した全光電流に比例する。内部量子効率は、装置の上側における反射による光子の消失を無視する。上側のセルのみの量子効率を測定するために、下側の接合によってのみ吸収される波長の光であって、下側の接合光電流が装置に対して制限しない十分な強度の光を用いて装置を照射する。すなわち測定された量子効率は、上側の接合のみの性能を表している。

【0061】

各図7および8では、上記のSOLモデルを用いたシミュレーションが行われた。シミュレーションを用いて、バルクp-領域、バルクn-領域および真性i-領域それぞれの量子効率への寄与を計算した。両試験装置では、予想通りに、新しく光により発生した電荷キャリアを電場が速やかに別々に一掃する真性領域からの寄与が優位である。量子効率における主なピークからの急落は、いずれの場合もGaInPであるバルク半導体材料のバンド端で起こり、より低いステップがより高い波長まで続く。このステップは、波長が長すぎてバルク領域中で吸収されない光子の量子井戸中での光吸収に起因し、より長い波長への延長はInGaAsP井戸よりGaAs井戸で遙かに大きく(GaAsのバンドギャップがより小さいため)、上記のようにこれは下側の接合電圧以外に(接合の有効なバンドギャップはより小さい)より高い光電流を生じさせる(より多くの光子が吸収される)。図7でのそれぞれ4.4 nmの22の井戸における多数のInGaAsP量子井戸は、図8でのそれぞれ6 nmの5つのGaAs井戸と比べて、量子井戸のより大きな全吸収断面のために、比較的より高いステップをもたらす。

【0062】

5つのGaAs量子井戸を有する比較装置は、最高約68%の比較的乏しい量子効率によって特徴付けられる。これは境界再結合(interface recombination)、転位および他の不具合によって真性領域中で帯電した不純物による電場の損失を示している。一方、InGaAsPの22の井戸を有する装置は、i-領域の寄与により支配された95%を超えるピーク量子効率を示しており、量子井戸と障壁中の優れた材料品質を再度示している。すでに述べたように、下側の接合の光電流に合わせるために、InGaAsP装置中の量子井戸領域の元素の構造と組成を容易に調整して、量子効率曲線における長波長ステップの大きさ、すなわち上側の接合の全光電流を制御することができる。さらに、スペクトルと強度の両方に予測される変動を含む、太陽照射の広範囲の選択条件において、これを行うことができる。

【0063】

図9は上に詳述した完全タンデムセルの内部量子効率測定を示しており、そのための上側の接合のみの試験結果を図5と7に示す。SOLモデルを用いて計算した量子効率(細い実線)を、下側と上側の接合のそれぞれについて別々に示し、また結合された2つの接合についても示す。上側のセルと、結合された2つの接合の、測定された内部量子効率(丸)を示す。さらなる比較のために、既知のJECタンデムセルの上部セルの内部量子効率を太い実線で示す(「30%を超える効率のInGaP/GaAsタンデム型太陽電池(Over 30% efficient InGaP/GaAs tandem solar cells)」、T.Takamoto等、Appl.Phys.

10

20

30

40

50

Lett., 70, 381, 1997年)。

【0064】

約880nmのGaAsバンド端を超えて約1040nmまで延びる波長におけるステップは、下側の接合の50のInGaAs井戸中の吸収によるものである。このステップに関連して増加した光電流は、上側の接合の量子効率曲線のGaInPバンド端を超える比較的より小さめのステップにより、上側の光接合中で一致し、これによりまた、その波長範囲中の光子の利用効率が減少することで下側の接合の量子効率中の対応する下向き傾向となる。

【0065】

四元GaInAsPの上側の接合の多重量子井戸構造が特にMOVPEなどのエピタキシャル技術を用いる形成に便利であるのは、制御された量のヒ素源が導入されることにより、ヒ素の材料への混和が精密に制御できるからである。他のV属元素であるリンは、GaAs型の材料中に混和させることが難しいので、高濃度のリン原材料または原料物質(通常ホスフィン)が必要となる。ヒ素はより容易に混和されるので、リン源の供給を高く保ち、精密に制御されたわずかな量のヒ素源(通常アルシン)を加えたり加えなかったりすることで、GaInPやGaInAsPの交互の層を正確な割合のヒ素とともに形成することができる。以下に示す詳細な実施例において、GaInPとGaInAsPの交互の層を形成するために、MOVPEチャンバーへのホスフィン流をリンの混和が飽和である水準に保つ一方、アルシンを遙かに低い水準で切り替えることで、井戸と障壁をそれぞれ提供できることが明らかである。必要に応じてGaAsとの格子整合またはひずみ平衡を保った量子井戸構造のいずれかを維持するために、例えば2つの相補的な注入口を開閉することによって、トリメチルガリウムをより高い供給濃度とより低い供給濃度間で切り替えて、井戸と障壁をそれぞれ形成する一方、トリメチルインジウム供給を飽和水準で一定に保つ。

【0066】

上で概説された第2光起電性接合と類似の構造を形成する好適なMOVPE成長の概要を以下に詳細に示す。明確にするために、ここでの接合構造をGaAs基板上に直接形成したものと説明する。もちろん代わりに、必要に応じてこれをトンネル接合および/または他の構造の上部に形成することができ、さらに井戸と障壁の両方をGaAsと格子整合させるか、あるいはひずみ平衡を保ったMQW構造を提供するかの選択ができることが明らかである。また必要に応じて、量子井戸の上部に別の構造を形成してもよい。概要を図10に示す。

【0067】

1) (111)Aと10度ずれた(100)n-GaAs基板をまずMOVPE反応装置(Thomas Swan、フリップトップ7×2シャワーヘッド)中に配置し、100Torrの圧力と純粋な水素キャリア流量20L/minで作動させる。150standard cc/min(sccm)の流量のアルシン存在下で、基板を980秒間にわたって加熱して、最大パイロメーター温度(maximum pyrometer temperature)を720から730とする(950nm発光から)。この間に表面酸化物は基板から除去される。

【0068】

2)そしてアルシン流量を150sccmに維持しながら、基板をパイロメーター温度670まで冷却する。1.86×10⁻²モル分率のトリメチルガリウム蒸気(TMGe)流を導入し、500nmのGaAs(緩衝層)を蒸着速度0.83nm/secで形成する。

【0069】

3)そしてアルシン流を250sccmのホスフィンと交換し、同時に緩衝層TMGe流を4.2×10⁻³モル分率の別のTMGe源と取り替え、3.9×10⁻³モル分率のトリメチルインジウム流とともに15.4nmのGaInP障壁層を蒸着して、引張ひずみの生じたGaInP(53.3%Ga、46.7%In)を形成速度0.38nm/secで形成する。あるいは、GaInPを適切なTMGe流を用いて51.3%Ga、48.75

10

20

30

40

50

% In の組成と格子整合させることができる。

【0070】

4) 圧縮ひずみをかけられた四元 QW を、水素中で 2 倍に希釈されたアルシン流を用いて 2.3 sccm のアルシンを反応装置に同時に加えること、および TMG を 7.7×10^{-4} モル分率の別の TMG 源に交換することにより形成し、その結果、四元合金に対するガリウム割合を 64% とする。圧縮ひずみをかけられた $x = 0.64$ 、 $y = 0.32$ の四元合金 (不整合 2.1×10^{-3} 圧縮) を 10.3 秒間蒸着して、4.4 nm 厚さの量子井戸層とする。障壁が格子整合した GaInP である場合、四元組成物の条件を調節して格子整合した組成物とする。

【0071】

5) そして GaInP の次の障壁層を、ガリウム分率を 53.3% に戻し、アルシンを反応装置から除くようにし、TMG 源を交換することにより蒸着させる。生成する MQW は 5×10^{-4} の残留引張ひずみを有し、これは成長温度または四元 TMG 流の微調整により真のひずみ平衡構造に最適化できる。

【0072】

6) 工程ステップ 4 と 5 を繰り返して、ひずみ補正された通常 37 の GaInAsP / GaInP 周期の多重量子井戸構造を作成する。あるいは、GaInP と GaInAsP を格子整合できる。

【0073】

図 11 は、上記の図 3 および 4 の構造の別の変形例を示す。この変形例によれば、GaAs のサブウェル 70 を、一部のまたはすべての四元 InGaAsP 量子井戸 72 中に形成することによって、InGaAsP の層が各 GaAs サブウェル 70 を、図に示したように GaInP 三元材料製でありうる各障壁層 74 から分離する。上記のように、本量子井戸構造は格子整合してもよく、あるいは InGaAsP 層などの部分はわずかなひずみを含んでもよい。

【0074】

四元組成物は上述のとおり、あるいは特定の例において、GaAs 基板を用いて約 735 nm の波長の吸収バンド端を有する量子井戸を作る合金、すなわち $\text{Ga}_{0.62}\text{In}_{0.38}\text{As}_{0.34}\text{P}_{0.66}$ に近い。四元層の厚さは分相しないように十分小さくしなければならない。InGaAsP 層は GaInP から GaAs への移行材料を提供し、移行材料は As を含み、その結果 GaInP から GaAs への界面品質を向上する。GaInP 障壁と GaAs 井戸間を直接移行する量子井戸構造には、As と非 P から P と非 As への境界の変化があり、おそらく井戸 - 障壁境界における非発光再結合中心のために比較的低い発光率を示す。

【0075】

図 11 の段階的多重量子井戸構造の典型的な大きさは InGaAsP 層では厚さ 1.7 nm、GaAs 層では 2.0 nm であることができ、約 850 nm で発光する。唯一の障壁材料としての四元組成物および井戸材料としての GaAs に基づく多重量子井戸構造は、閉じ込め電子状態 (confined electron states) を提供しない。従って GaInP 障壁層は配列を作動させるために必要である。

【0076】

下の表は、図 11 の段階的井戸配列を形成しうる装置または接合の構造の詳細を示す。表は、層の厚さ、ドーピングの種類、 cm^{-3} で表されるドーピング密度、適当な場合 nm で表される層のフォトルミネセンス波長を示す。

【0077】

10

20

30

40

【表 1】

機能	繰返し	材料	厚さ nm	ドーピング の種類	ドーピング 密度	PL波長 nm
キャップ		G a A s	200	S i	1.0×10^{18}	
エミッタ		G a I n P	200	S i	4.0×10^{18}	
障壁	50	G a I n P	15		非ドーブ	
ステップ	50	G a I n A s P	17		非ドーブ	730
井戸	50	G a A s	17		非ドーブ	855
ステップ	50	G a I n A s P	17		非ドーブ	730
スペーサ		G a I n P	50		非ドーブ	
基部		A l _{0.45} G a A s	200	C	1.0×10^{19}	
緩衝層		G a A s	200	C	1.0×10^{18}	

10

【0078】

上記の光起電性接合と太陽電池を特に集光型太陽電池用途に用いることができ、ここで日光は通常約50倍から1000倍に集束され、通常わずか約 0.1 mm^2 から約 200 mm^2 の表面積の集光型太陽電池に導かれる。図12に示されたこのようなシステムは例えば、集光要素80、複数の太陽電池82、および太陽電池からの電力を集めて適切に先に送るための電力管理回路84を含むことができる。追跡システム86を用いて、集光装置が適切に太陽の方に向けて集光型太陽電池ができるだけ最適な効率で作動するようにしてもよい。太陽電池を適切な作動温度に維持するために、冷却装置88を必要としてもよい。図12では、コンピューターによる制御ユニット90が、種々のサブシステムの管理を一元化している。

20

【0079】

詳細な実施形態を示したが、本発明の範囲から逸脱することなしに種々の変形がなされうることは明らかである。例えば、種々の材料や厚さの量子井戸、障壁および他の層を述べてきたが、これは、記載された構造の範囲で、別の組成および/または厚さを有する1つまたは複数の井戸または障壁などの異なった特性の層を追加することを排除するものではない。二元および三元の半導体材料が述べられている場合、適当であれば好適な三元および四元の材料を含む、これらの材料を変更したものをを用いてもよい。

30

【0080】

G a I n Pで形成されたバルク半導体領域をまた、例えば類似の格子サイズおよび/またはバンドギャップ特性を有する、別にAl、As、NまたはSbを含むG a I n Pに基づく四元材料を含む密接に関連した四元化合物などの他の材料から形成してもよく、その場合上側のセル障壁構造となる。

【0081】

G a A sなどの基板の一部を記載してきたが、必要に応じて他の基板材料や、仮想基板や緩和基板 (relaxed substrate) などの方式を用いてもよい。同様に、異なった材料、特性、厚さのバルク半導体層を用いてもよく、p-およびn-ドーピング方式の反転なども含まれる。

40

【 図 1 】

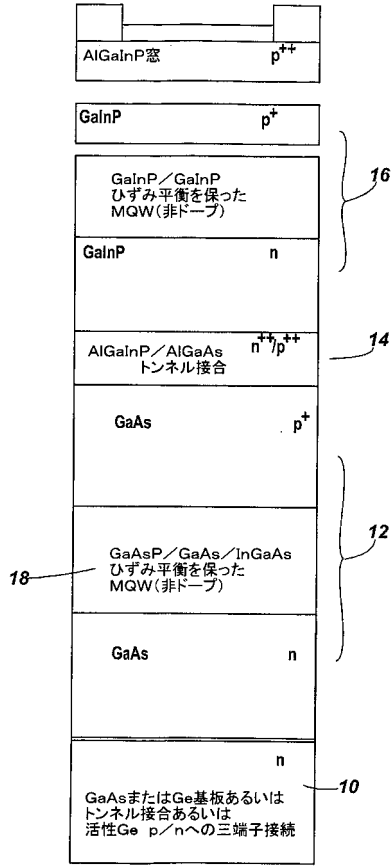


Fig. 1

【 図 3 】

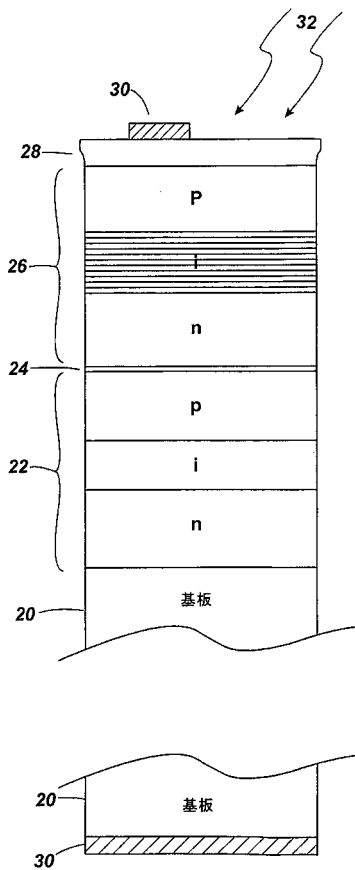


Fig. 3

【 図 2 】

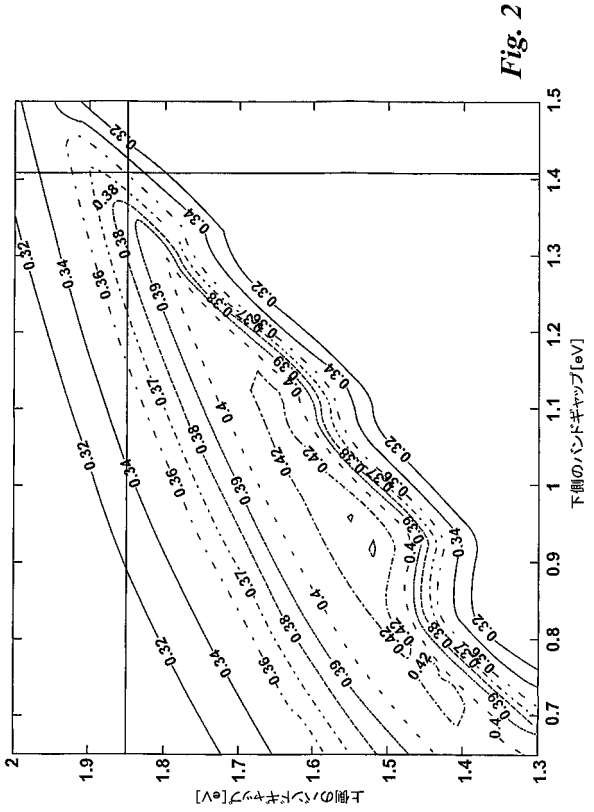


Fig. 2

【 図 4 】

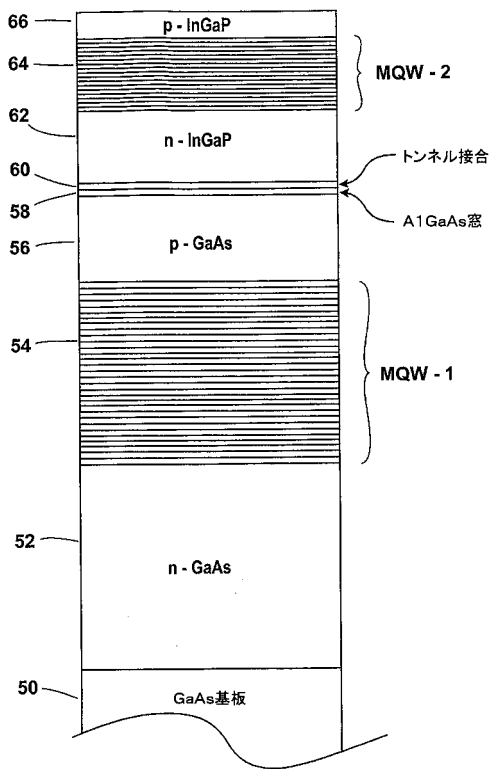


Fig. 4

【 図 5 】

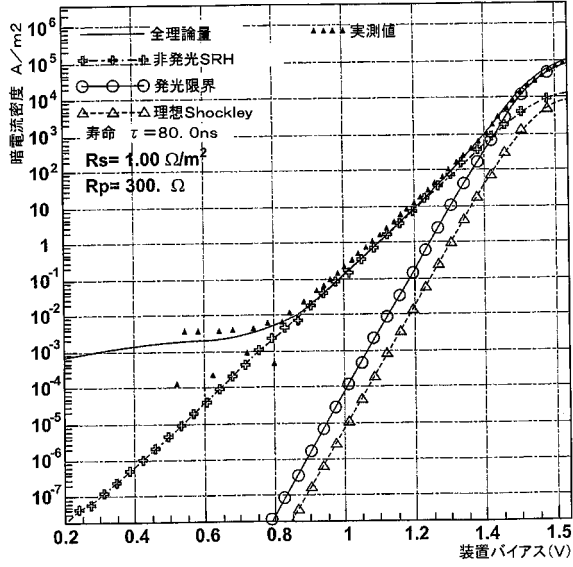


Fig. 5

【 図 6 】

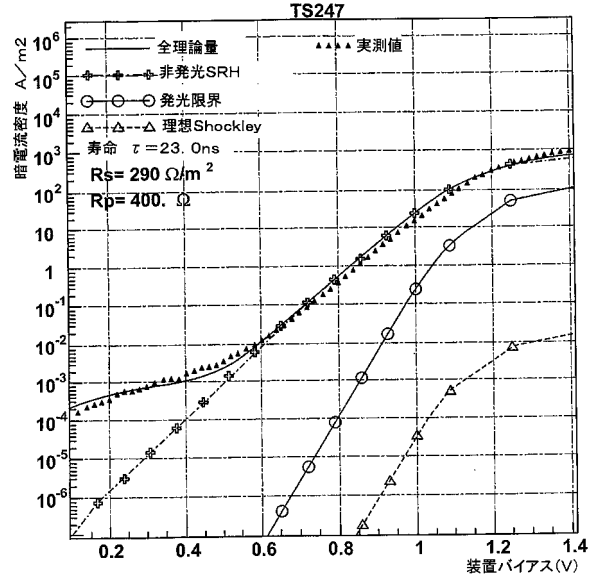


Fig. 6

【 図 7 】

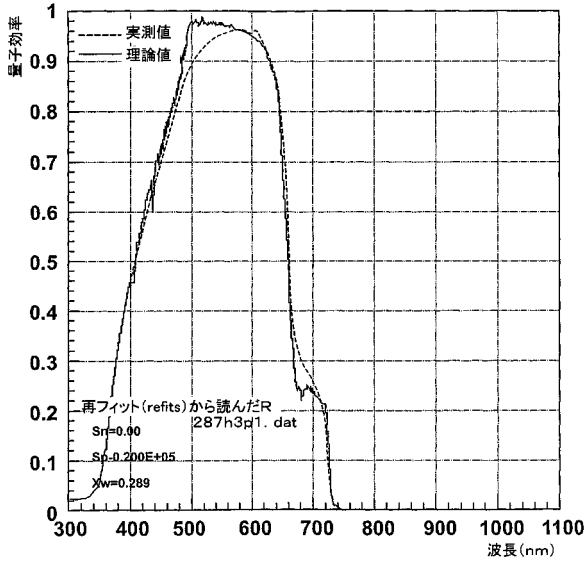


Fig. 7

【 図 8 】

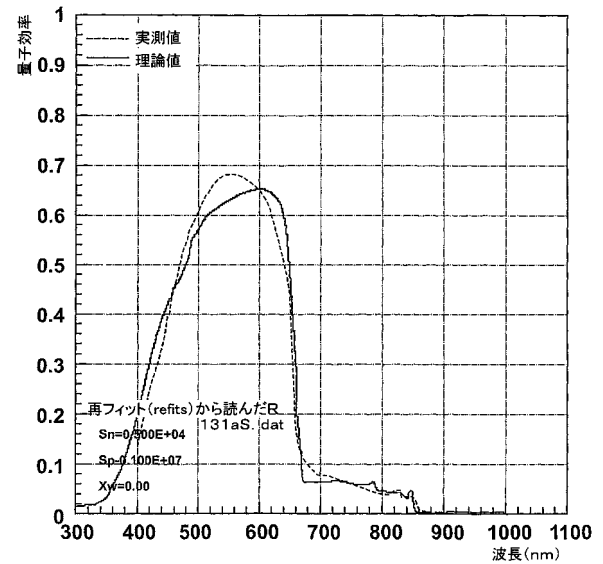


Fig. 8

【 図 9 】

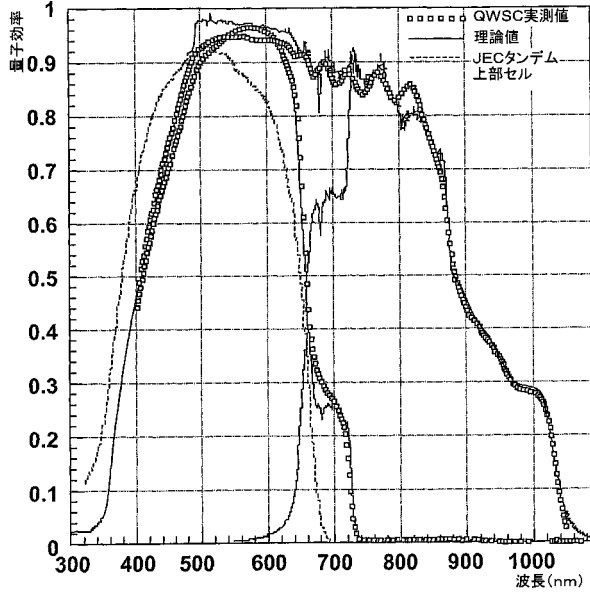


Fig. 9

【 図 10 】

継続時間 (secs)	アルゴン供給量 (cc/min)	ホスフィン供給量 (cc/min)	TMG供給量 (モル分率)	TMI供給量 (モル分率)	備考
980	150	0	0	0	720°Cまで加熱、酸化物除去
?	150	0	0	0	670°Cまで冷却
600	150	0	1.86×10^{-2}	0	500nm GaAs緩衝層
31.6	0	250	4.2×10^{-3}	3.9×10^{-3}	12nm GaInP障壁
10.3	2.3	250	7.7×10^{-4}	3.9×10^{-3}	44nm GaInAsP井戸
31.6	0	250	4.2×10^{-3}	3.9×10^{-3}	12nm GaInP障壁

Fig. 10

繰り返し 37回

【 図 11 】

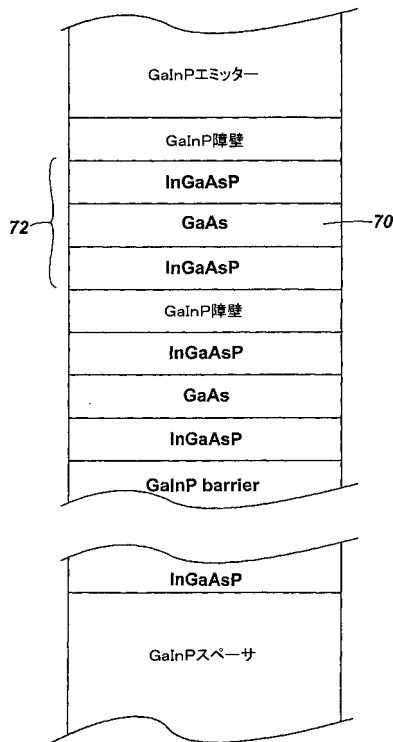


Fig. 11

【 図 12 】

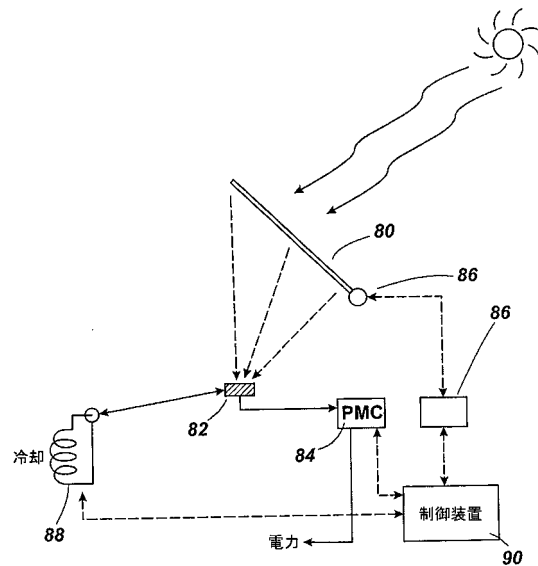


Fig. 12

フロントページの続き

- (74)代理人 100103078
弁理士 田中 達也
- (74)代理人 100115369
弁理士 仙波 司
- (74)代理人 100130650
弁理士 鈴木 泰光
- (74)代理人 100135389
弁理士 臼井 尚
- (74)代理人 100161274
弁理士 土居 史明
- (74)代理人 100168099
弁理士 鈴木 伸太郎
- (74)代理人 100168044
弁理士 小淵 景太
- (72)発明者 ロバーツ、ジョン
英国、シェフィールド S6 6EW、スタニントン、ロマス リー 2

審査官 門 良成

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2005/0247339(US, A1)
特開平09-162432(JP, A)
特開2004-055747(JP, A)
特開平11-163380(JP, A)
特開平10-144611(JP, A)
特開平09-055522(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 31/06-078