

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3472837号
(P3472837)

(45)発行日 平成15年12月2日(2003.12.2)

(24)登録日 平成15年9月19日(2003.9.19)

(51)Int.Cl.⁷

H 0 1 L 31/04

識別記号

F I

H 0 1 L 31/04

A

請求項の数7(全6頁)

(21)出願番号 特願2002-67331(P2002-67331)
(22)出願日 平成14年3月12日(2002.3.12)
(65)公開番号 特開2003-273373(P2003-273373A)
(43)公開日 平成15年9月26日(2003.9.26)
審査請求日 平成14年3月12日(2002.3.12)

(73)特許権者 391012394
東北大学長
宮城県仙台市青葉区片平2丁目1番1号
(72)発明者 中嶋 一雄
宮城県黒川郡大和町もみじヶ丘一丁目35番6
(72)発明者 宇佐美 徳隆
宮城県仙台市泉区南光台7-8-21
(72)発明者 藤原 航三
宮城県仙台市太白区萩ヶ丘4-6-307
(72)発明者 宇治原 徹
宮城県多賀城市丸山1丁目16-14-34
(74)代理人 100058479
弁理士 鈴江 武彦 (外5名)

審査官 柏崎 康司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 太陽電池及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 ミクロ的な組成分布が不均一な多元系多結晶からなる基板と、この基板の上に薄膜結晶を堆積成長させてなる堆積成長層との2層ヘテロ構造を備えた太陽電池。

【請求項2】 多結晶基板は、SiGe系、薄膜結晶の堆積成長層はSiである請求項1に記載の太陽電池。

【請求項3】 多結晶基板はInGaAs系、薄膜結晶の堆積成長層はGaInP系である請求項1に記載の太陽電池。

【請求項4】 多結晶基板は、SiCを主体としたSiC-Si系又はSiを主体としたSi-SiC系、薄膜結晶の堆積成長層はSi又はSiC系である請求項1に記載の太陽電池。

【請求項5】 多結晶基板は、GaAsSb系、薄膜結

晶の体積成長層はGaAs系である請求項1に記載の太陽電池。

【請求項6】 多結晶基板は、柱状晶の結晶構造を有する請求項1~5のいずれかに記載の太陽電池。

【請求項7】 融液成長法で多元系多結晶からなる基板を作製する際に、その成長条件を制御することにより所望のミクロ的な組成分布となるように調整する工程と、得られた基板の上にエピタキシャル成長法で薄膜結晶を堆積成長させて2層ヘテロ構造とする工程とを備えた太陽電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高効率で低コストの太陽電池とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】低コストの実用型太陽電池として、融液からの凝固成長法の1種であるキャスト法で成長したSiバルク多結晶が用いられている。Siバルク多結晶は、キャスト法を用いて成長させることができるので、製造コストが低いという利点を有する。しかし、Siバルク多結晶のみでは太陽光のスペクトルの長波長側が吸収できず、またキャスト法を成長技術の主体にしているため、バルク多結晶の欠陥が多く、そのためにSiバルク多結晶を用いた太陽電池を高効率化することは難しい。

【0003】一方、高効率の太陽電池結晶として、Si基板やGe基板にGaAs等の化合物半導体の薄膜を積層させたヘテロ構造のタンデム型太陽電池が使われる。しかしヘテロ構造のタンデム型太陽電池は、構造が複雑で成長にも高度の技術が必要である。このため、製造コストが高く、汎用性のある太陽電池としては使用できず、その結果、宇宙用などの限定された用途にのみ使用されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】以上説明したように、従来は、高効率と低コストを両立できる太陽電池はなく、用途により使い分けられているのが現状である。しかし、太陽電池をクリーンエネルギーとして大々的に活用するために、高効率と低コストを両立できる技術が渴望されていた。

【0005】本発明は、高効率と低コストとを両立できる太陽電池及びその製造方法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、

(1) ミクロ的な組成分布が不均一な多元系多結晶からなる基板と、この基板の上に薄膜結晶を堆積成長させてなる堆積成長層との2層ヘテロ構造を備えた太陽電池。

(2) 多結晶基板は、SiGe系、薄膜結晶の堆積成長層はSiである(1)に記載の太陽電池。

(3) 多結晶基板はInGaAs系、薄膜結晶の堆積成長層はGaInP系である(1)に記載の太陽電池。

(4) 多結晶基板は、SiCを主体としたSiC-Si系又はSiを主体としたSi-SiC系、薄膜結晶の堆積成長層はSi又はSiC系である(1)に記載の太陽電池。

【0007】(5) 多結晶基板は、GaAsSb系、薄膜結晶の体積成長層はGaAs系である(1)に記載の太陽電池。

【0008】(6) 多結晶基板は、柱状晶の結晶構造を有する(1)~(5)のいずれかに記載の太陽電池。

【0009】(7) 融液成長法で多元系多結晶からなる基板を作製する際に、その成長条件を制御することにより所望のミクロ的な組成分布となるように調整する工程と、得られた基板の上にエピタキシャル成長法で薄膜結晶を堆積成長させて2層ヘテロ構造とする工程とを備え

た太陽電池の製造方法である。この明細書の記載において「ミクロ的な組成分布が不均一」とは、マクロ的には所定の組成を有していても、ミクロ的には任意の組成分布を有することを意味する。例えば、横軸に所定の組成の含有量、縦軸にその組成の含有割合(含有量)をとった時に、正規分布のような組成分布の形状でも、正規分布から外れる組成分布の形状でも、任意の組成分布の形状を取りうる。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明は、SiGe等の多元系多結晶をベースにヘテロ構造を構成した、高効率の太陽電池を得ようとするものである。SiGe等の多元系多結晶はミクロ的な組成分布の不均一性を持ちかつマクロ的には均一な組成分布を有する。この多元系多結晶を基板として、その上に多元系多結晶よりエネルギーバンドギャップの大きなSi等の薄膜結晶を堆積させてヘテロ構造を作製することにより、太陽光のスペクトルを広い範囲で吸収できる高効率のヘテロ構造結晶を有する太陽電池を製造することができる。

【0011】以下、SiGe2元系多結晶-Si薄膜多結晶の太陽電池を例にとって具体的に説明する。まず、Si多結晶にGeを加えたSiGe2元系の多結晶を基板とする。このSiGe多結晶をキャスト法等の融液成長法で作製し、その組成分布を成長条件(冷却速度など)を制御することによって自在に調製する。この多結晶は、従来のような均一ミクロ組成を有する結晶ではなく、新規な任意のミクロ分散的組成分布を有するSiGe多結晶である。ミクロ的な組成分布を制御することにより、SiGe多結晶の吸収係数等の物性値の波長依存性をも自在に制御して、太陽光を最も効率的に吸収し発電できる結晶組織・構造を設計することができる。すなわち、広範な波長に対する吸収係数の分布を持たせて、具体的には、長波長側の吸収係数がGe組成の分布から期待された吸収係数より大きくした、SiGe等の多結晶基板を作製することができる。

【0012】このように、本発明に係るミクロ分散的組成分布を有するSiGe多結晶は、長波長側の吸収係数がGe組成の分布から期待された吸収係数より大きいため、高価なGeをSi結晶中に少量混入させただけで、吸収係数の波長依存性に十分な効果を与えることができる。このため、ミクロ分散的組成分布を有するSiGe多結晶は、高効率太陽電池用結晶基板として極めて有効である。この場合、多結晶構造はキャリアの拡散長を長くするため柱状晶が望ましい。

【0013】次に、得られたSiGe多結晶を基板として2層ヘテロ構造化する。すなわち、この多元系多結晶よりもエネルギーバンドギャップの大きなSi等の薄膜結晶を堆積成長させて堆積成長層とする。ここで、電圧低下を防止するため、pn接合がSi薄膜結晶中に有ることが望ましい。また、Si/SiGeヘテロ界面には

ミスフィット転位が入らないようにSiGe多結晶の組成制御や結晶粒のサイズ、サイズ分布の制御が行われる。また、最も欠陥を減らせるエピタキシャル成長法により、最も電界のかかるSi多結晶薄膜を成長させることが効率化する上で好ましい。この方法により、良質で大粒径を有する欠陥の少ない薄膜結晶を得ることができる。

【0014】このようにして、マイクロ分散的組成分布を有するSiGe多結晶を基板に用い、その上にSi薄膜多結晶をエピタキシャル成長したSi/SiGeヘテロ構造を本発明の太陽電池が得られる。

【0015】このヘテロ構造の太陽電池では、Si層を透過した太陽光も下部のSiGe層で吸収させてキャリアー生成に寄与させることができ、SiGe層から拡散してきたこれらキャリアーにSi層内のpn接合部の電位差で駆動力を与え、電流として有効に活用できる。

【0016】以上、本発明は、タンデム型のような複雑な構造を用いることなく、最も効率の高い組成分布と最適化されたヘテロ構造の組合せにより、高効率太陽電池を実現できる。さらに、Si/SiGe系に限らずInGaAs系等の多元系多結晶にも容易に適應できる実用性の高い技術である。

【0017】

【実施例】以下、本発明の実施例をSi/SiGeヘテロ構造太陽電池に基づいて説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない限りにおいて種々の変更、修正などが可能なことはいうまでもない。

【0018】Bドープのp型Si結晶とGe結晶を原料として、それぞれ16.6gと37.1g混合して融解し、組成50%のSi-Ge2元系の均一組成の融液を用意した。これをブリッジマン型のキャスト成長炉を用いて、10/minの冷却速度で一方向に凝固成長させて、マイクロ分散的組成分布を有する柱状のSiGe多結晶を作製した。この時、冷却速度を変化させることにより、ミクロ的に各種組成分布を持った結晶を得ることができる。この結晶組織や組成分布状態は、融液組成や冷却速度などの成長条件により調製できる。図1に、約0.5の同一の平均組成であるが、異なったマイクロ分散的組成分布を有するSi_{0.5}Ge_{0.5}多結晶の吸収係数の波長依存性を示す。この測定に用いたSiGe多結晶は柱状晶ではなく、Si-richの針状組織とGe-richのマトリックス部分を持つ多結晶である。図1から分かるように、平均的には同じ組成の結晶(Si:Ge=1:1)でも、明らかにミクロ的な組成分布の違いにより吸収係数の波長依存性は異なり、組成分布の形状に対応した吸収係数の波長依存性が得られることが分かる。

【0019】さらに、高効率にするために、ミクロ的組成分布を持ったこれらのSiGe柱状多結晶を、柱状晶

に垂直方向にスライスして板状結晶を作製して基板として用い、その上にBドープのp型Si薄膜結晶を堆積成長させた2層ヘテロ構造を作製した。このSi薄膜結晶の成長は、分子線エピタキシャル成長(MBE)を用いた。Si薄膜結晶の表面から、Pを拡散させて、Si薄膜結晶の表面側をn型にした。これにより、Si薄膜結晶内にpn接合を作成した。図2に、このようにして作製したSi/SiGeヘテロ構造太陽電池の構造の概略を示す。図中、10は、p-SiGe多結晶基板、20は、Si多結晶薄膜である、p-SiGe多結晶基板10とSi多結晶薄膜20の間にはヘテロ界面30があり、Si多結晶薄膜はp-Si層とn-Si層とを有し、それら層間にpn接合面を形成している。図3に、AM1.5の太陽光を、Si/SiGeヘテロ構造太陽電池に照射した場合の、短絡電流の波長依存性の計算結果を示す。ヘテロ構造を用いることにより、短絡電流の値は、Si多結晶のみの場合の倍程度になる。バンドギャップの小さいSiGeを用いることで、開放電圧の低下が起きるものの、構造の最適化により、従来のSi多結晶太陽電池よりも変換効率が向上することが予想できる(図4参照)。このSi/SiGeヘテロ構造結晶に、通常のプロセスを用いて太陽電池を作製した。

【0020】上記実施例はSiGe系で行ったが、InAs-GaAs系のような全率固溶体の状態図を有する結晶系にも適用できる。InGaAs多結晶基板にGaInP薄膜結晶を堆積させたヘテロ構造を用いるとより高効率化が達成できる。この他、材料の組み合わせとしてGaSb-GaAsのようなIII-V族の3元系やInAs-GaP-GaAs-GaSbのような4元系を用いることも可能である。さらに、基板にSiCを主体としたSiC-Si系又はSiを主体としたSi-SiC系を用い、薄膜堆積層にSi又はSiCを用いることも可能である。

【0021】この実施例によれば、図4に示したように、本発明によるマイクロ分散的組成分布を有するSiGe多結晶を用いたSi/SiGeヘテロ構造太陽電池の変換効率を、均一組成のSiGe結晶を用いた場合よりも大きくできた。さらにこの値は、同一条件におけるSi多結晶太陽電池の変換効率よりも大きい。

【0022】この実施例から明らかなように、本発明によるミクロ的組成分布を、成長条件によって変化させることによって、図1に示したように太陽光のスペクトルに対する感度分布を制御できる。このため、最適の組成分布を持ったSiGe多結晶を基板として用いることができ、この上にSi薄膜結晶を成長したヘテロ構造を用いると、高効率の太陽電池を作製できる。この他、本発明のヘテロ構造太陽電池は次ぎの効果がある。SiとSiGeの2種類の結晶が効率良く太陽光のスペクトルを吸収できる。SiGe多結晶は柱状組織を持つため、SiGe結晶中で発生したキャリアーは、粒界に阻害され

ることなく、Si層中のpn接合部へ拡散できる。pn接合がSi層中にあるため、電圧の低下が少ない。Si層はエピタキシャル成長法で作製されるため欠陥が少ない。Ge-richの部分でも、多結晶であるため粒サイズが有限であり、界面にかかる応力は少なく、ミスフィット転位が入りにくい。さらに、Si/SiGeヘテロ界面ではSiGeの方が伝導帯のポテンシャルが高く、Siに歪が入るとこの傾向がより顕著になり、少数キャリアである電子がポテンシャル障壁に阻害されることなく、SiGe側からSi側に拡散することができる。本発明は構成上このような特徴を持つため、太陽光のスペクトルを有効に吸収でき、キャリアが途中で消滅することなく拡散でき、電圧の低下を極力抑えた、電流の大きい、高効率太陽電池が作製できる。

【0023】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、タンデム型のような複雑な構造を用いることなく、最も効率の高い組成分布と最適化されたヘテロ構造の組合せにより、低コストで高効率太陽電池を実現できる。さらに、Si/SiGe系に限らずInGaAs系等の多元

系多結晶にも容易に適応できるという顕著な効果を発揮する。

【図面の簡単な説明】

【図1】異なったマイクロ分散的組成分布を有する同一平均組成を持ったSiGe多結晶の吸収係数の波長依存性を示すグラフ。

【図2】本発明によるSi/SiGeヘテロ構造太陽電池の断面模式図。

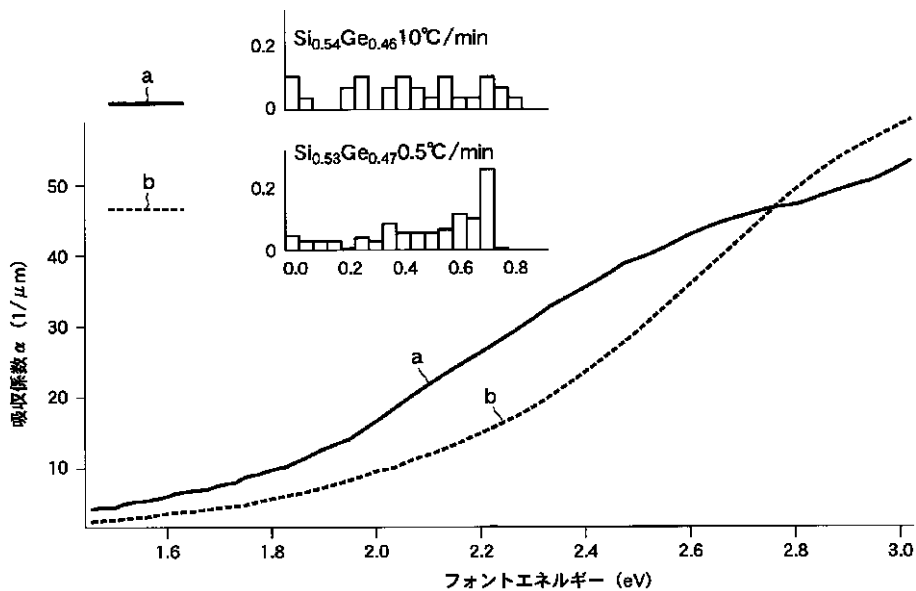
【図3】AM1.5の太陽光照射下でのSi/SiGeヘテロ構造太陽電池の短絡電流の波長依存性を示すグラフ。

【図4】マイクロ分散的組成分布を有するSiGe多結晶を用いたSi/SiGeヘテロ構造太陽電池の変換効率のSi膜厚依存性。比較のための、均一組成を有するSiGe結晶を用いたSi/SiGeヘテロ構造太陽電池の変換効率を示すグラフ。

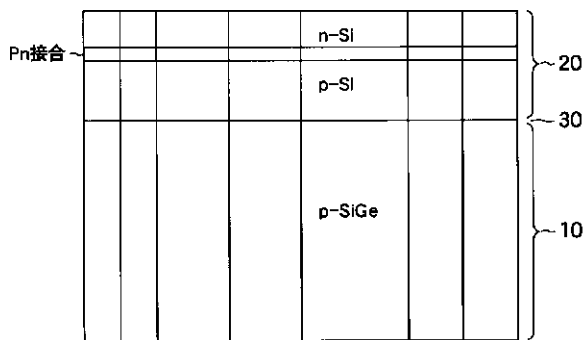
【符号の説明】

- 10... p-SiGe多結晶基板
- 20... Si多結晶薄膜
- 30... ヘテロ界面

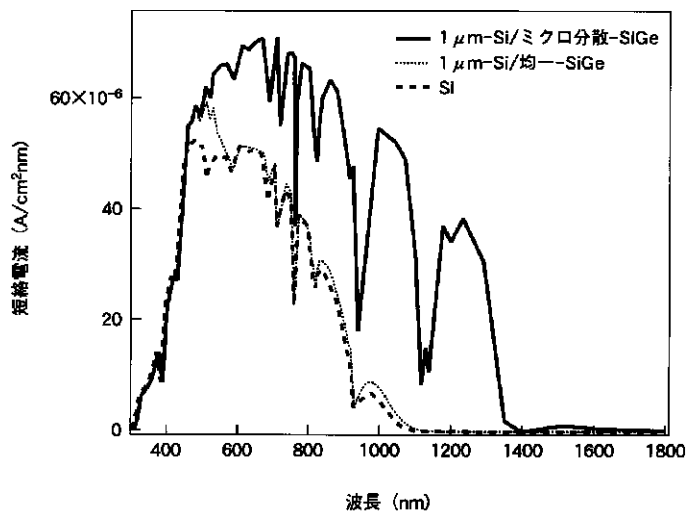
【図1】



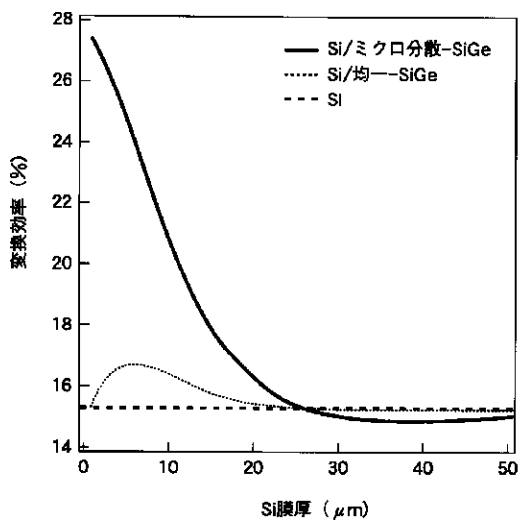
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 昭53 - 104157 (J P , A)
特開 平 4 - 249374 (J P , A)
特開 平 4 - 87326 (J P , A)
特開 平 6 - 224455 (J P , A)
特開 平10 - 135494 (J P , A)
特開 平 4 - 168769 (J P , A)
特開 平 3 - 184324 (J P , A)
特開2002 - 9312 (J P , A)

P . G e i g e r e t a l , M u
l t i c r y s t a l l i n e S i G
e S o l a r C e l l s w i t h
G e C o n t e n t a b o v e
10 a t % , P r o c . 16 t h E
u r o p e a n P h o t o v o l t a
i c S o l a r E n e r g y C o
n f e r e n c e , 英 国 , 2000 年 , p .
150 - 153

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)

H01L 31/04 - 31/078

C01B 33/00 - 33/193

C30B 1/00 - 35/00