



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102422443 B

(45) 授权公告日 2016. 04. 13

(21) 申请号 201080020920. X

(22) 申请日 2010. 05. 11

(30) 优先权数据

09006342. 1 2009. 05. 11 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 11. 11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/002907 2010. 05. 11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/130421 DE 2010. 11. 18

(73) 专利权人 弗劳恩霍弗应用技术研究院

地址 德国慕尼黑

(72) 发明人 沃尔夫冈·古特 弗兰克·迪姆罗特
扬·朔内

(74) 专利代理机构 北京同达信恒知识产权代理
有限公司 11291

代理人 黄志华

(51) Int. Cl.

H01L 33/06(2010. 01)

H01L 31/0687(2012. 01)

H01L 33/30(2010. 01)

(56) 对比文件

US 2004/0218655 A1, 2004. 11. 04,

US 2004/0218655 A1, 2004. 11. 04,

Nobuaki Kojima etc.. 《Analysis of impurity diffusion from tunnel diodes and optimization for operation in tandem cells》. 《Solar Energy Materials and Solar Cells》. 1998, 第 50 卷正文.

A. G. Milnes etc.. 《Gallium antimonide device related properties》. 《Solid-State Electronics》. 1993, 第 36 卷 (第 6 期), 正文.

F. Dimroth etc.. 《Metamorphic GaIn_{1-y}P/Ga_{1-x}In_xAs Tandem Solar Cells for Space and for Terrestrial Concentrator Applications at C>1000 Suns》. 《Progress in Photovoltaics: Research and applications》. 2001, 第 9 卷正文、附图 3.

审查员 赵敏

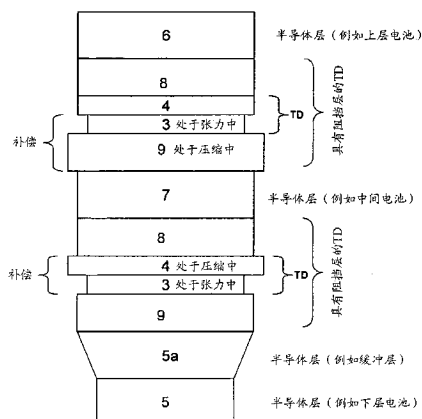
权利要求书1页 说明书10页 附图4页

(54) 发明名称

由应力补偿化合物半导体层构成的隧道二极管

(57) 摘要

本发明涉及半导体元件, 具体是由 III-V 化合物半导体制成的太阳能电池, 如在陆地 PV 集中器系统所使用的或用于卫星中的电能供应。不过, 或者在需要高隧道电流密度, 或者使用特殊材料的情况下, 并且在不要整个结构中的应力的情况下, 它还用在其它光电元件中, 诸如激光二极管和发光二极管。本发明包括由利用应力补偿的半导体层制成的半导体元件形成隧道二极管。



1. 一种多结太阳能电池,包括:以夹层形式设置于第一半导体层(1)和第二半导体层(2)之间的至少一个隧道二极管层序;和设置于退化p导电层(4)和所述第二半导体层(2)之间的第一阻挡层(8)以及设置于退化n导电层(3)和所述第一半导体层(1)之间的第二阻挡层(9),所述第二阻挡层(9)具有比所述退化n导电层(3)更高的带隙能量,且所述第一阻挡层(8)具有比所述退化p导电层(4)更高的带隙能量;所述隧道二极管包括至少一个退化n导电层(3)以及至少一个退化p导电层(4),所述退化n导电层(3)和所述退化p导电层(4)分别具有介于10nm和100nm之间的厚度,所述退化n导电层(3)和所述退化p导电层(4)的材料的晶格常数具有至少0.5%的差异,至少另一隧道二极管交替邻接所述第一半导体层(1)和/或所述第二半导体层(2),且至少另一个层序邻接所述另一隧道二极管,其特征在于:所述隧道二极管的至少一个退化n导电层(3)和/或至少一个退化p导电层(4)彼此之间应变补偿或者与周围的阻挡层(8,9)中的一个阻挡层应变补偿。

2. 根据权利要求1所述的多结太阳能电池,其特征在于,所述晶格常数之间的差异至少为0.5%到最大5%。

3. 根据权利要求1或2所述的多结太阳能电池,其特征在于,所述退化n导电层(3)和所述退化p导电层(4)的平均晶格常数基本与所述半导体层(1,2)材料的晶格常数对应。

4. 根据权利要求1所述的多结太阳能电池,其特征在于,所述退化n导电层(3)和所述退化p导电层(4)的位错弛豫最多为50%。

5. 根据权利要求1所述的多结太阳能电池,其特征在于,所述第一半导体层(1)、所述第二半导体层(2)、所述退化n导电层(3)和/或所述退化p导电层(4)的层材料被彼此独立地从以下材料中选择:Ge, Si, SiGe, GaAs, AlGaAs, GaInAs, GaPN, GaInAsSb, GaInNAs, GaInAsPN, AlGaInP, AlGaInAs, AlGaAsSb, GaAsSb, AlGaSb, InN, GaAsP和/或AlGaInNAs。

6. 根据权利要求1所述的多结太阳能电池,其特征在于,所述退化p导电层(4)掺杂有碳和/或所述退化n导电层(3)掺杂有碲、硅和/或锗。

7. 根据权利要求1所述的多结太阳能电池,其特征在于,所述阻挡层(8,9)具有的层厚为10nm到100nm。

8. 根据权利要求1所述的多结太阳能电池,其特征在于,所述退化n导电层(3)和所述退化p导电层(4)材料的平均晶格常数基本等于所述半导体层(1,2)材料的晶格常数。

9. 根据权利要求1所述的多结太阳能电池,其特征在于,所述退化n导电层(3)和所述退化p导电层(4)材料的晶格常数大于或小于所述阻挡层(8,9)材料的晶格常数。

10. 根据权利要求9所述的多结太阳能电池,其特征在于,所述退化n导电层(3)和所述退化p导电层(4)材料的平均晶格常数和所述阻挡层(8,9)材料的平均晶格常数基本等于所述半导体层(1,2)材料的晶格常数。

11. 根据权利要求1所述的多结太阳能电池,其特征在于,所述第一半导体层(1)和/或所述第二半导体层(2):

a) 是有p-n结的半导体材料,或

b) 没有p-n结的半导体材料,分别与至少另一个半导体层邻接。

12. 根据权利要求2所述的多结太阳能电池,其特征在于,所述晶格常数之间的差异至少为1%到最大2%。

由应力补偿化合物半导体层构成的隧道二极管

技术领域

[0001] 本发明涉及半导体元件,具体是由 III-V 化合物半导体制成的太阳能电池,如在陆地 PV 集中器系统所使用的或用于卫星中的电能供应。不过,在必需高隧道电流密度,或者使用特殊材料的情况下,并且在不需要在整个结构中的应力的情况下,它还用在其它光电元件中,诸如激光二极管和发光二极管。

背景技术

[0002] 多重太阳能电池由包括具有降低的带隙的不同半导体材料的多个 p-n 结组成。使用的半导体材料通常是例如砷化镓之类的 III-V 化合物半导体和比如硅或锗之类的基本半导体。但是,也可以使用诸如碲化镉之类的 II-VI 化合物半导体,诸如硅锗 (SiGe) 之类的混合半导体。多重太阳能电池使用比只具有一个 p-n 结的太阳能电池更好的太阳光谱,因此达到最高效率 [Dimroth, F., High-Efficiency Solar Cells from III-V Compound Semiconductors, Physica Status Solidi C, 2006, 3(3): 第 373-9 页; Dimroth, F. and S. Kurtz, High-Efficiency Multifunction Solar Cells, MRS Bulletin, 2007, 32: 第 230-4 页]。用三重电池可达到超过 40% 的光电转换效率。

[0003] 多重太阳能电池中的各个部分的电池必须彼此电连接。该连接应该是透明的,且具有低电阻。因此,带内隧道二极管用在当前的太阳能电池结构中。低电阻可由隧道效应获得,且通过适当选择半导体材料,保证足够高的光透明度 [Bertness, K. A., D. J. Friedman and J. M. Olson, Tunnel junction interconnects in GaAs based multijunction solar cells, 在第 24 届光伏专家会议的会刊 (Proceedings of the 24th Photovoltaic Specialists Conference) 上, 1994, 威可洛亚, 夏威夷, 美国; Takamoto, T. 等, Two-terminal monolithic $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}/\text{GaAs}$ tandem solar cells with a high conversion efficiency of over 30%, Japanese Journal of Applied Physics, 1997, 36(10): 第 6215-20 页]。

[0004] 对于由多个不同的半导体层制成的元件,通常要求所有层有与衬底匹配的恒定晶格常数,以便最小化结构中的应力和缺陷。

[0005] 如今,由 III-V 化合物半导体制成的高效率的多重太阳能电池一般通过金属有机汽相外延 (MOVPE) 被沉积在锗 (Ge) 或砷化镓 (GaAs) 衬底上。不过,还可使用其它方法,如分子光束外延。最众所周知的多重太阳能电池包括由化合物半导体镓铟磷化物 (GaInP), 镓铟砷化物 (GaInAs) 和 Ge 组成的三个 p-n 结 [Stan, M. A. 等, The Development of >28 % Efficient Triple-Junction Space Solar Cells at Emcore Photovoltaics, 在关于光伏能量讨论的第三届世界会议的技术文摘 (Technical Digest of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion) 中, 2003, 大阪, 日本; Strobl, G. 等, Development and Qualification Status of European Triple Junction Solar Cells for Space Applications, 在第 19 届欧洲光伏太阳能会议的会刊 (Proceedings of the 19th European Photovoltaic Solar Energy

Conference) 中, 2004, 巴 黎, 法 国; Baur, C. 等, Triple Junction III-V based Concentrator Solar Cells: Perspectives and Challenges; Transactions of the ASME, Journal of Solar Energy Engineering, 2006, 129(3): 第 258-65 页]。此结构在使用的半导体材料的带隙有差异的基础上, 可明显比例如由硅制成的太阳能电池更高效地使用太阳光谱 [Dimroth, F., High-Efficiency Solar Cells from III-V Compound Semiconductors, Physica Status Solidi C, 2006, 3(3): 第 373-9 页]。这些太阳能电池能高效率地将太阳光转换成电能的关键之处是所使用的半导体层的高晶体质量。层中的晶体缺陷一般形成以光电产生的电荷载体的重新组合中心, 降低太阳能电池的效率。如果所有使用的半导体材料具有相同的晶格常数, 则可避免这些缺陷。在具有由 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$, $\text{Ga}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{As}$ 和 Ge 制成的部分电池的三重太阳能电池的情况下这是可行的。所有层可以用例如 Ge 的晶格常数沉积在 Ge 衬底上。

[0006] 但是由 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 、 $\text{Ga}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{As}$ 和 Ge 制成的部分太阳能电池的组合还不能最理想地适应太阳能光谱。期望具有稍低带隙能量的材料。这例如可以通过具有加入更多镉(含量介于 5% 和 17% 之间) 的 GaInP 和 GaInAs 的部分电池实现 [King, R. R. 等, 40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells, Applied Physics Letters, 2007, 90: 第 183516-1-3 页; Fetzer, C. M. 等, High-Efficiency Metamorphic GaInP/GaInAs/Ge Solar Cells Grown by MOVPE, Journal of Crystal Growth, 2004, 261(2-3): 第 341-8 页; Dimroth, F. 等, Metamorphic $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{P}/\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ Tandem Solar Cells for Space and for Terrestrial Concentrator Applications at $C > 1000$ Suns, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2001, 9(3): 第 165-178 页]。不过, 半导体材料的组成的这些变化通常不仅会影响其带隙, 还会影响其晶格常数 [Levinshtein, M., S. Rumyantsev and M. Shur, Ternary and Quaternary III-V Compounds, Handbook Series on Semiconductor Parameters, 第 2 卷, 1999, 新加坡: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.]。因此, 如果例如更好地适应太阳光谱的 $\text{Ga}_{0.35}\text{In}_{0.65}\text{P}$ 和 $\text{Ga}_{0.83}\text{In}_{0.17}\text{As}$ 的部分太阳能电池的组合被沉积在 Ge 衬底上, 则这些层具有近似比锗大 1% 的晶格常数。这导致形成晶体缺陷, 以及低效率。在衬底和晶格不匹配的部分太阳能电池之间的所称的缓冲结构中, 晶格常数因此连续或逐渐改变。因此, 可以非常容易地定位这些缓冲结构中的晶体缺陷 [Schöne, J. 等, Misfit Dislocation Blocking by Dilute Nitride Intermediate Layers, Applied Physics Letters, 2008, 92(8): 第 081905 页; Geisz, J. F. et al., 40.8% efficient inverted triple-junction solar cell with two independently metamorphic junctions, Applied Physics Letters, 2008, 93(12): 第 123505/1-3 页]。如果实现只有非常少的缺陷延伸到部分电池的光活性层中 ($< 10^6 \text{ cm}^{-3}$), 则同样可获得非常高的效率 [King, R. R. 等, 40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells, Applied Physics Letters, 2007, 90: 第 183516-1-38 页]。

[0007] 高效率 III-V 多重太阳能电池如今一方面用在卫星的能量供应和空间探索中 [King, R. R. 等, Advanced III-V Multijunction Cell for Space, 在关于光伏能量讨论的第 4 届世界会议的会刊 (Proceedings of the 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion) 中, 2006, 夏威夷, 美国; Meusel, M. 等, Development and Production of European III-V Multijunction Solar Cells, 在第 22 届欧洲光

伏太阳能能量会议和展览会的会刊 (Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition) 中, 2007, 米兰, 意大利], 且另一方面, 用在陆地 PV 集中器系统中 [Bett, A. W. and H. Lerchenmueller, the **FLATCON**[®] System from Concentrix Solar, in Concentrator Photovoltaics, 2007, Springer-Press GmbH, 第 301-19 页; Lerchenmueller, H. 等, from **FLATCON**[®] Pilot Systems to the first Power Plant, 在关于用于发电或产生氢的聚太阳能器的国际会议的会刊 (Proceedings of the International Conference on Solar Concentrators for the Generation of Electricity or Hydrogen) 中, 2007, 埃斯库里阿, 西班牙]。

[0008] 多重太阳能电池中的部分太阳能电池典型地通过隧道二极管彼此电连接。这些二极管主要由掺杂至退化的半导体层组成 [Esaki, L., Discovery of the tunnel diode, IEEE Transactions on Electron Devices, 1976, ED-23(7): 第 644-7 页], 并且除了光伏之外, 首要还用在高频技术和光电子中。在发光二极管 (LED) 和激光二极管 (例如 VCSEL) 中, 例如, 使用隧道二极管, 以便改变材料的极性。通过将极性从 p 变成 n, 阻抗损耗和电流流动的非均匀分布可在较高电荷载体迁移性的基础上被降低 [Manish Mehta 等, Electrical Design Optimization of Single-Mode Tunnel-Junction-Based Long Wavelength VCSELs, IEEE JOURNAL OF QUANTUM ELECTRONICS, 2006, 42(7): 第 675 页; Seong-Ran Jeon 等, GaN-Based Light-Emitting Diodes Using Tunnel Junctions, IEEE JOURNAL OF SELECTED TOPICS IN QUANTUM ELECTRONICS, 2002, 8(4): 第 739 页]。此外, n 材料的自由电荷载体吸收通常比 p 材料中少。因此, 还降低了光损耗 [Manish Mehta 等, Electrical Design Optimization of Single-Mode Tunnel-Junction-based Long Wavelength VCSELs, IEEE JOURNAL OF QUANTUM ELECTRONICS, 2006, 42(7): 第 675 页; Edmond, J. A. 等, Blue Light-Emitting Diode with Degenerate Junction Structure, 1994, Cree Research, Inc. 公司, 达拉姆, 北卡州, 美国 1, 252, 84]。与多重太阳能电池类似, 串级激光器中的各个空穴同样被连接到隧道二极管 [W. J. Siskanietz 等, Reduced power consumption in GaAs-based bipolar cascade lasers, IEEE Electronic Letters, 2002, 38(21): 第 1259 页]。在 VCSEL 情况下, 用于较高功率密度的光和电的孔或者通过氧化物或者通过隧道二极管产生 [A. Bachmann 等, Continuous-wave Operation of electrically pumped GaSb-based vertical cavity surface emitting laser at 2.3 μm , IEEE Electronic Letters, 2008, 44(3): 第 202 页]。

[0009] 使用隧道二极管作为连接件是如此有吸引力, 原因是它们能满足电学、光学性质的很高要求。为了在集中器系统中, 甚至在高浓度的光下传输高的光电流, 隧道二极管的电阻必须非常低。例如常规 p-n 二极管具有的高电阻导致高损耗。对于隧道二极管, 因此必须达到高隧道电流密度, 这首先通过用具有小带隙的非常高掺杂的半导体来产生。此外, 在位于其下的部分电池中使用的也用于光电能量转换的隧道二极管不应该吸收光。这是通过由间接或高带隙半导体材料制成的薄层实现的 [Takamoto, T. 等, Mechanism of Zn and Si diffusion from a highly doped tunnel junction for InGaP/GaAs tandem solar cells, Journal of Applied Physics, 1999, 85(3): 第 1481-6 页]。在全世界通过大量研究团队检验高掺杂的 III-V 化合物半导体的外延 [Scheffer, F. 等, High doping performance of lattice matched GaInP on

GaAs, Journal of Crystal Growth, 1992, 124(1-4): 第 475-82 页; Keiper, D., R. Westphalen and G. Landgren, Comparison of carbon doping of InGaAs and GaAs by CBr_4 using hydrogen or nitrogen as carrier gas in LP-MOVPE, Journal of Crystal Growth, 1999, 197(1-2): 第 25-30 页; Bettini, J. 等, Analysis of Be doping of InGaP lattice matched to GaAs, Journal of Crystal Growth, 2000, 208(1-4): 第 65-72 页; Dimroth, F. 等, High C-doping of MOVPE Grown Thin $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ Layers for AlGaAs/GaAs Interband Tunneling Devices, Journal of Electronic Materials, 2000, 29(1): 第 47-52 页; Mimila Arroyo, J. 等, Carbon acceptor doping efficiency in GaAs grown by metalorganic chemical vapor deposition, Applied Physics Letters, 2001, 79(19): 第 3095-7 页]。隧道二极管一般被直接嵌入在半导体叠层中, 通常由超过两种绝对需要的 n 或 p 掺杂层组成。因此, 例如, 阻挡层适合用在隧道二极管的 p-n 结周围, 以便抑制掺杂剂从高掺杂层的扩散 [Kojima, N. 等, Analysis of impurity diffusion from tunnel diodes and optimisation for operation in tandem cells, Solar Energy Materials and Solar Cells, 1998, 50(1-4): 第 237-42 页]。此外, 通过具有较高带隙或较低掺杂的阻挡层, 还可在靠近隧道结产生电势洞, 其结果是产生谐振的带内隧道二极管 [Niu Jin 等, 151 kA/cm² peak current densities in Si/SiGe resonant interband tunnelling diodes for high-power mixed-signal applications, Applied Physics Letters, 2003, 83(16): 第 3308 页]。

[0010] 隧道二极管的所有半导体层一般应该被晶格匹配地沉积到周围的半导体材料。尽管这些层一般比临界层的厚度更薄, 这些层可通过晶体应力产生线差排 (thread dislocation), 线差排延伸到部分电池中, 大大降低太阳能电池结构的效率 [Guter, W. 等, Investigation and Development of III-V Triple-Junction Concentrator Solar Cells, 在第 22 届欧洲光伏太阳能能量会议和展览会的会刊 (Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition) 中, 2007, 米兰, 意大利]。在当前的 III-V 多重太阳能电池或者其它光电元件中, 隧道二极管因此被沉积, 尽可能地与周围的半导体层晶格匹配。

[0011] 最近几年中, 除了不同的半导体层一层接一层地晶格匹配生长之外, 已经越来越多地实现半导体层的变形沉积 [Dimroth, F. 等, Metamorphic $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{P}/\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ Tandem Solar Cells for Space and for Terrestrial Concentrator Applications at $C>1000$ Suns, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2001, 9(3): 第 165-178 页]。为了达到三重电池的各个部分太阳能电池与太阳光谱的更好匹配, 例如, 在由锗制成的最下面的电池之间产生缓冲层, 该缓冲层增大了晶格常数。在此缓冲层, 通过不匹配产生密集的位错网络。然而, 该缓冲层的一个重要目的是这些位错不会渗透到电池叠层的光活性部分中, 而是保持位于缓冲层中。图 1 图解说明变形的三重太阳能电池的层结构。已经在 Ge 衬底上施加晶格匹配的窗口层之后, 通过增加 In 含量, GaInAs 缓冲层中的晶格常数增加。之后, 隧道二极管被晶格匹配地沉积到 GaInAs 中间电池层以及最上面的缓冲层。缓冲层之后的所有层广泛地彼此晶格匹配。

[0012] 此概念的一个扩展是反向的变形三重太阳能电池。各个半导体层因此一方面以相反顺序沉积在例如 GaAs 衬底上, 之后再被移去 [Geisz, I. F. 等., Inverted GaInP/(In

GaAs/InGaAs Triple-Junction Solar Cells with Low-Stress Metamorphic Bottom Junctions, 在第 33 届 IEEE 光伏专家大会的会刊 (Proceedings of the 33rd IEEE PVSC) 中, 2008, 圣地亚哥]。为了更加自由地选择各个部分太阳能电池, 上文描述的缓冲结构还可被插入到所有的部分电池之间。结果, 每个部分电池可具有不同的晶格常数。但是, 缓冲结构之间的所有层彼此晶格匹配。这还适用于位于部分电池上面或下面的隧道二极管 [Geisz, I.F. 等, Inverted GaInP/(In)GaAs/InGaAs Triple-Junction Solar Cells with Low-Stress Metamorphic Bottom Junctions, 在第 33 届 IEEE 光伏专家大会的会刊 (Proceedings of the 33rd IEEE PVSC) 中, 2008, 圣地亚哥。

发明内容

[0013] 现有技术的缺点

[0014] 晶格匹配的边界条件是对可使用的材料组合的最大限制。为了产生高度透明的隧道二极管, 希望使用高带隙, 间接和非常薄的半导体层来用于此目的。为了产生高隧道电流密度, 希望使用高掺杂, 低带隙半导体层来形成最优的半导体异质结 (III 型)。非常清楚的是, 对于带隙, 必须采用透明度和隧道电流密度之间的折衷。更重要的是产生其它半导体性质, 如 p 掺杂层的间接带隙和高掺杂。因此, 难以保持晶格匹配。如果隧道二极管中的半导体层的晶格常数选择得太小或太大, 则足够大的应力积累起来, 产生晶体缺陷, 甚至薄的只是稍微有应力的层会延伸到周围的半导体层中。隧道二极管层的厚度因此决不能超过临界层的层厚。

[0015] 因此, 采用 Ge 的晶格匹配的三重太阳能电池中, 基本上存在对 $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{As}$ 和 $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 的限制。由于在变形的三重电池中, 部分电池由达 40% 的 In 的 GaInAs 和达 65% In 的 GaInP 组成, 在后一种情况下, 根据材料, 也存在对钢含量达 40% 的 AlGaInAs 和钢含量达 65% 的 AlGaInP 的限制。特别是, 具有低带隙的间接半导体材料和具有 III 型异质结的半导体界面因此只在限制方式下的使用是可行的。AlGaInAs 中较高的碳含量此外降低了其晶格常数, 这可通过例如较高的钢含量来补偿。

[0016] 在变形结构情况下, AlGaInAs 中高钢含量的结果是, 这些层更难以进行 p 掺杂。卤素碳, 例如四溴化碳 (CBr_4) 降低了钢的结合, 使得不可能获得层的晶格匹配。[Guter, W. 等, Investigation and Development of III-V Triple-Junction Concentrator Solar Cells, 在第 22 届欧洲光伏太阳能会议和展览会的会刊 (Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition) 中, 2007, 米兰, 意大利]。在用来自金属有机物的有机基的碳的固有掺杂情况下, 合成的碳中大部分没有电活性, 原因是用氢钝化了 [Oda Y. 等, Suppression of hydrogen passivation in carbon-doped GaAsSb grown by MOCVD, Journal of Crystal Growth, 2004, 261(2-3): 第 393-397 页]。在这种情况下, 因此必须采用晶格匹配和掺杂之间的折衷。或者接受晶格不匹配的隧道二极管, 这大大降低了太阳能电池的效率, 或者接受低的 p 掺杂。于是, 电池结构由于隧道二极管, 仍然不适于高浓度的光伏系统。

[0017] 根据目前的现有技术, 不可能在变形结构中用非常高的隧道电流来产生隧道二极管。过去, 通常接受不匹配的层。这些会产生晶体缺陷, 降低太阳能电池结构的效率。

[0018] 要解决的技术问题

[0019] 由于隧道二极管的半导体层必须生长成与周围的半导体层晶格匹配,所以晶格匹配代表在其构造中的严格边界条件。尽管隧道二极管层一般非常薄,但如果产生应力,这些层可导致晶体缺陷,晶体缺陷会延伸到太阳能电池的光活性层,降低其效率。但是,对晶格匹配的需求严重限制了可能的化合物半导体材料的选择。对于隧道二极管,诸如高掺杂和匹配能带结构之类的重要性质不能被最优地设置。

[0020] 因此,本发明的目的是放宽应该彼此晶格匹配地产生所有层的边界条件,因此,能够更多地选择用于具体一层一层地沉积的半导体层的材料。

[0021] 此目的是用通过专利的权利要求 1 的特征的半导体元件,用通过专利权利要求 14 的特征特别配置的太阳能电池以及还有通过专利权利要求 15 的特征的元件的用途目的获得的。专利的从属权利要求表示有利的改进。

[0022] 根据本发明,因此提供一种类型的半导体元件,包括至少一个隧道二极管的层序,其以夹层形式沉积在两个半导体层之间,隧道二极管包括至少一个退化 n 导电层以及还有一个退化 p 导电层,限制性条件是所述的层各自具有介于 10nm 到 100nm 之间的厚度,退化层材料的晶格常数具有至少 0.5% 的差异。

[0023] 本发明因此描述具有隧道二极管的半导体元件,隧道二极管由应力补偿半导体层制成。应力补偿应理解为,假想地沉积薄的半导体层,即有弹性地受应力,并通过用在另一方向上受应力的层的压缩来补偿产生的应力的方法。根据本发明,由于具有太大晶格常数的应力层的应力被描述为“受压缩应力的层”,具有太小晶格常数的应力的层描述为“受张力应力的层”,使得受张力应力的层由受压缩应力的层补偿。为此目的,在此位错形成之后设置的临界层厚一定不能超过相应的层。如今此方法用在例如生产量子洞中。由于隧道二极管通常由薄的层组成,所以应力补偿方法也可用于此元件中。这放宽半导体元件对于晶格匹配的要求,仅仅只要多个层的组合不引起应力即可。不过,各个层可以受到应力。可以用这些应力补偿的隧道二极管来放宽对于恒定晶格常数的要求。因此,只要通过应力被这些层最小化,则可以使用具有不同晶格常数的材料。结果,明显增加了用于生产隧道二极管的可行半导体材料的选择。此外,隧道二极管的性质可以通过应力层提高。由局部应力引起的界面状态例如可使最大隧道电流宽度增加几倍。应力补偿的结果是,避免了隧道二极管外部的晶体缺陷。

[0024] 因此根据本发明,在第一实施例中,退化层的材料设置成具有彼此不同的晶格常数。晶格常数的差异因此必须至少为 0.5% 到最多 5%,优选至少 1% 到最多 2%。如果这层按照现有技术中已知的方法一层一层沉积,则影响层之间彼此的应力。因此,如果具有更高晶格常数的层在具有更低晶格常数的层上生长,则具有更低晶格常数的层的晶格在生长面上被拉伸。相应地,具有更高晶格常数的层的晶格被压缩。例如,如果由具有比退化的 n 导电层的材料更高晶格常数的材料制成的退化 p 导电层沉积在此层上,则达到如上文描述的应力。对于 p 导电层的材料具有实际上比 n 导电层的材料更高的晶格常数的第一示例,那么如上文解释的这被称作受压缩应力的沉积层。在相反情况下,例如在要沉积在 n 导电层上的退化 p 导电层中的一个层的材料的晶格常数具有比 n 导电层的材料更小的晶格常数的情况下,因此沉积的退化 p 导电层被描述为受张力应力的层。

[0025] 根据本发明,优选的是,在半导体元件的情况下,在第一实施例中,退化层的平均晶格常数基本对应于周围的半导体层材料的晶格常数。根据本发明,基本上共同包括退化

层与周围的半导体层的平均晶格常数的偏差高达 0.5%。

[0026] 当然,本发明还包括一个实施例,其中在退化层和周围的半导体层之间产生应力。

[0027] 可以彼此独立地从以下材料中选择可用于退化层和周围的半导体层的材料,即 Ge, Si, SiGe, GaAs, GaSb, GaInP, AlGaAs, GaInAs, GaPN, GaInAsSb, GaInNAs, GaInAsPN, AlGaInP, AlGaInAs, AlGaAsSb, AlGaInP, GaAsSb, AlGaSb, InN, GaAsP 和 / 或 AlGaInNAs。材料因此被选择成使得它们满足权利要求 1 的需求,即选择具有至少 0.5% 差异的不同的晶格常数的材料。参照描述半导体化合物的组分和晶格常数之间的关系关系的已知图示,晶格常数对本领域技术人员是已知的。在这方面,材料的广泛变体是可行的。这实现全新的太阳能电池,或者通过根据本发明的隧道二极管连接的部分太阳能电池之间的改进的电流传导。

[0028] 优选地,退化 p 导电层掺杂有碳,同样 n 导电退化层可用碲、硅和 / 或锗掺杂。

[0029] 大量的优点由根据本发明的包含根据本发明定义的隧道二极管的半导体元件产生。

[0030] 此类隧道二极管具有更高的隧道电流密度,允许甚至在高浓度的光伏系统中使用太阳能电池。由于隧道二极管中的应力补偿层,还可以产生由具有更好的能带排列的另外的材料制成的半导体结,举例而言,例如 InN/AlGaSb, 或 GaSb/InAs, 或 GaAs/GaSb。这也增大隧道二极管的可获得的最大隧道电流。

[0031] 具体而言,在变形的三重太阳能电池的隧道二极管中的高浓度掺杂碳的 AlGaAs 层的张力应力可以通过受压缩应力的具有非常高的镉含量的层来补偿,如 GaInAs 或 GaInP。因此可以产生具有高浓度掺杂层的隧道二极管,其隧道二极管不会产生会延伸到部分太阳能电池中的缺陷。

[0032] 借助应力补偿隧道二极管,可以形成具有低电阻和在隧道二极管外部的晶体缺陷的低产生率的广泛透明的部分电池连接。此外,如果用应力补偿作为生产的边界条件来代替晶格匹配,则也可以在其它太阳能电池结构中使用用于隧道二极管的更加理想的材料组合。

[0033] 本发明此外还包括按照上述构造的半导体元件,然而,至少一个层序另外包括具有层厚为 10nm 到 100nm 的至少一个阻挡层,(一个或多个)阻挡层分别被设置在退化层和周围的半导体层之间。

[0034] 因此,如果周围的半导体层具有比退化层更高的带隙能量,则是有利的。

[0035] 由于此实施例,半导体元件的另外优选构造也是可行的。

[0036] 此实施例的优点现在在于不仅可以在隧道二极管的退化层之间实现应力补偿,而且此外可以在阻挡层之间实现应力补偿,它们同样地被配置为薄层,和分别邻接的退化层。

[0037] 优选地,上述的半导体元件因此以第一变型构造,使得退化层材料的晶格常数是应力补偿的,并基本等于半导体层和阻挡层的晶格常数。

[0038] 那么,另一实施例提供了,隧道二极管的退化层材料的晶格常数大于或者小于邻接的阻挡层的晶格常数。结果,可以有这样的构造,其中退化层和阻挡层材料的平均晶格常数基本等于周围的半导体层。对于之前描述的其中提供额外阻挡层的层序的实施例,退化层和阻挡层的晶格常数之间的差异可以再次优选至少是 0.5%。优选地,晶格常数的差异至少是 0.5% 到最多 5%,特别优选 0.1% 到最多 2%。

[0039] 根据本发明,同样提供包括之前描述的至少一个半导体元件的太阳能电池。

[0040] 根据本发明的半导体元件可用在太阳能技术中,比如多重太阳能电池,激光二极管或者发光二极管。

附图说明

[0041] 参照后面通过例子给出的实施例和附图,更加详细地解释根据本发明的概念,不希望将本发明限制到所描述的实施例。

[0042] 由此示出了:

[0043] 图 1 是根据现有技术的变形的三重太阳能电池的示意结构。

[0044] 图 2 是根据本发明半导体元件的两个实施例。

[0045] 图 3 是根据本发明的变形的三重太阳能电池,包括具有两个隧道二极管的半导体元件。

[0046] 图 4 是具有阻挡层的半导体元件的另一实施例。

[0047] 图 5 是具有阻挡层和带阻挡层的应力补偿器的本发明的实施例。

[0048] 图 6 是根据图 5 的实施例的变型。

[0049] 图 7 是变形的三重太阳能电池的构造。

具体实施方式

[0050] 图 2 显示根据本发明的两个层序,包括两个半导体层 1 和 2,在这两层之间包括夹层形式的隧道二极管的两个层 3 和 4。图中表示的各个层的不同宽度因而代表分别对于每层使用材料的原始晶格常数。在根据图 2 的本发明的半导体元件的左边的实施例中,层 3 的材料因此具有相对于层 1 更大的晶格常数(受到压缩应力),而层 4 的材料的晶格常数小于材料 3 的晶格常数(受到张力应力)。层 2 的材料具有与用于层 1 的材料近似相等大小的晶格常数。在图 2 的左边实施例的半导体元件的情况下,因此层 3 压在层 1 上,层 4 压在层 3 上。结果,用层 3、4 实现应力补偿,其平均晶格常数近似对应于半导体层。

[0051] 在图 2 右边的实施例中,用于隧道二极管的层 3 的材料具有与用于半导体合成物的层 1 的材料近似相同大小的晶格常数。应力因而出现在层 3 到层 4 以及层 4 到层 2 的结中。用于层 4 的材料因而具有比用于层 3 或 2 的材料更大的晶格常数。

[0052] 图 3 示出了在具有 GaInP 上层电池 2, GaInAs 中间电池 1, GaInAs 缓冲结构 6 和 Ge 衬底 5 的变形的三重太阳能电池中应力补偿的半导体元件的一个可能的实施例。对于应力补偿的隧道二极管层,例如可以使用 GaInAs 3 和 AlGaAs 4 或 AlGaAsSb 7 和 GaAs 8。此外,还有高掺杂的盖层 9,抗反射层 10,前侧接触 11 和后侧接触 12。这里,晶格常数也由盒子的不同宽度图解说明。

[0053] 作为一种替代方式,太阳能电池的结构不一定是变形的。那么,缓冲层 6 不是绝对需要的,部分电池中相应的镉含量根据衬底是不同的。因此,应力补偿隧道二极管的层厚还需要被匹配。

[0054] 而且,还有其它材料可以用于多重太阳能电池的部分电池、缓冲层或隧道二极管层。例如, AlGaInP 2、AlGaInAs 1 和 GaInNAs 5 或隧道二极管用于双重、四重或五重电池中。在五重电池的情况下,部分电池可包含例如 AlGaInP, GaInP, AlGaInAs, GaInAs 和 Ge。

[0055] 此外,应力补偿隧道二极管还可用在其它光电元件中,如激光二极管(具有隧道

接触的 VCSEL), 发光二极管或绝缘隧道二极管中。

[0056] 隧道二极管的各个层优选包含有受到压缩应力的 AlGaInAs 和受到张力应力的 AlGaInAs, 包括有受到压缩应力的 AlGaInP 和受到张力应力的 AlGaInP, 包括有受到压缩应力的 AlGaInAs 和受到张力应力的 AlGaInP, 或者包含有受到压缩应力的 AlGaInP 和受到张力应力的 AlGaInAs。

[0057] 应力补偿隧道二极管可用在具有由 GaInP 和 Ga(In)As, 由 Ga(In)As 和 Ge 或者由 AlGa(In)As 和 Ga(In)As 制成的两个 p-n 结的串联太阳能电池中。应力补偿隧道二极管可类似用在具有由 GaInP, GaInAs 和 Ge, 由 AlGaInAs, GaInAs 和 Ge, 由 AlGaInP 和 GaInAs 和 Ge 制成的三个 p-n 结的三重太阳能电池中。具有由 GaInP, GaAs 和 GaInAs, 或者由 AlGaInP, GaAs 和 GaInAs 制成的三个 p-n 结的应力补偿隧道二极管的三重太阳能电池同样也可行。应力补偿隧道二极管也可用在具有由 (Al)GaInP, (Al)GaInAs, (Al)GaInAs 和 Ge 制成的四个 p-n 结的四重太阳能电池中。而且, 应力补偿隧道二极管可用在具有由 AlGaInP, GaInP, AlGaInAs, GaInAs, 和 GaInAs 和 / 或 Ge 制成的五个或 6 个 p-n 结的五重或六重太阳能电池中。

[0058] 与图 2 的构造类似, 现在图 4 示意性示出了根据本发明的半导体元件的构造。

[0059] 图 4 中所示的实施例的左边部分现在示出了一个例子, 其中阻挡层 8,9 被附加地设置在退化层 3,4 和半导体层 1,2 之间。一个阻挡层 9 具有比一个退化层 3 更高的带隙能量, 且另一个阻挡层 8 具有比另一个退化层 4 更高的带隙能量。退化层 3,4 材料的平均晶格常数和阻挡层 8,9 材料的平均晶格常数基本等于半导体层 1,2 材料的晶格常数。

[0060] 在根据图 4 的实施例中, 左边部分中, 现在退化层 3,4 的构造被选择为使一层, 在这里的示例情况下是层 3, 具有比层 4 更大的晶格常数, 其由更大的宽度图解性地示出, 使得层 3 受到压缩应力。层 4 受到张力应力生成, 以便产生应力补偿。这些层的平均晶格常数现在基本对应于半导体层 1,2 材料的晶格常数。

[0061] 当然, 一个实施例同样是可行的, 其中 p 导电层 4 受到压缩应力, 即具有更大的晶格常数, n 导电退化层 3 具有较小的晶格常数, 因此受到压缩应力, 使得层 3 和 4 的材料的平均晶格常数基本对应于半导体层 1,2 的晶格常数。

[0062] 在图 5 中, 示出了另一个实施例, 其中隧道二极管层和阻挡层之间产生应力补偿。在根据图 5 的示例情况下, 左边部分, 退化 p 导电层 4 因而受到压缩应力, 即它具有比邻接层 3 更大的晶格常数。现在关键的是层 4 和 8 的平均晶格常数现在再次与周围的半导体层 1,2 的材料的晶格常数对应。结果, 层 8 因此受到张力应力, 另一层 4 受到压缩。

[0063] 在右边部分, 现在选择倒置构造, 即阻挡层 8 在此受到压缩应力, 且 p 导电退化层 4 受到张力应力。结果, 与周围的半导体层 1,2 相比, 不管怎么再次实现了晶格常数的匹配。

[0064] 最后, 图 6 还示出了可以构造根据本发明的半导体元件的另一种可能方式。再一次, 在隧道二极管层 3 和阻挡层 9 之间实现应力补偿。在图 6 的左边部分, 层 3 现在受到张力应力, 层 9 受到压缩, 而在右边部分, 层 9 受到张力应力, 而层 3 受到压缩, 这里与周围的半导体层 1,2 相比, 当确定平均材料常数时, 适应性产生。

[0065] 图 7 现在示出了变形的三重太阳能电池的一个应用例子。层 5 和 / 或层 6 因此也可以由多个半导体层组成, 且可以形成太阳能电池。下隧道二极管的阻挡层 8,9 还有上隧道二极管的阻挡层 8 是可选的。使用上隧道二极管的阻挡层 9, 在此情况下, 用于应力补偿。

补偿意味着应力层的平均晶格常数对应于周围的半导体层。这还应用于变形结构的情况，在变形结构中周围的半导体层 1, 2 和 7, 而不是层 5 和 / 或 5a 被认为具有不同或未定义的晶格常数。

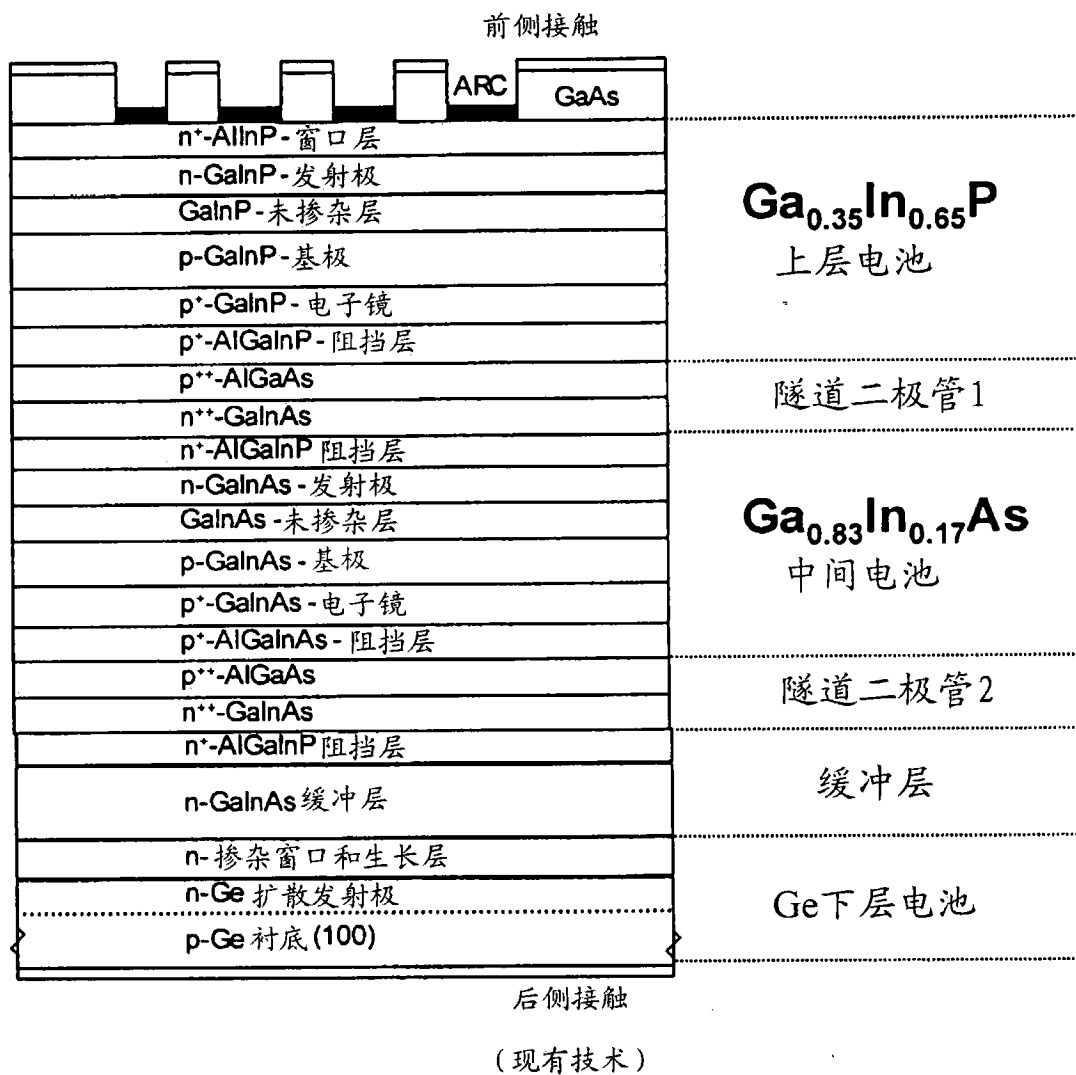


图 1

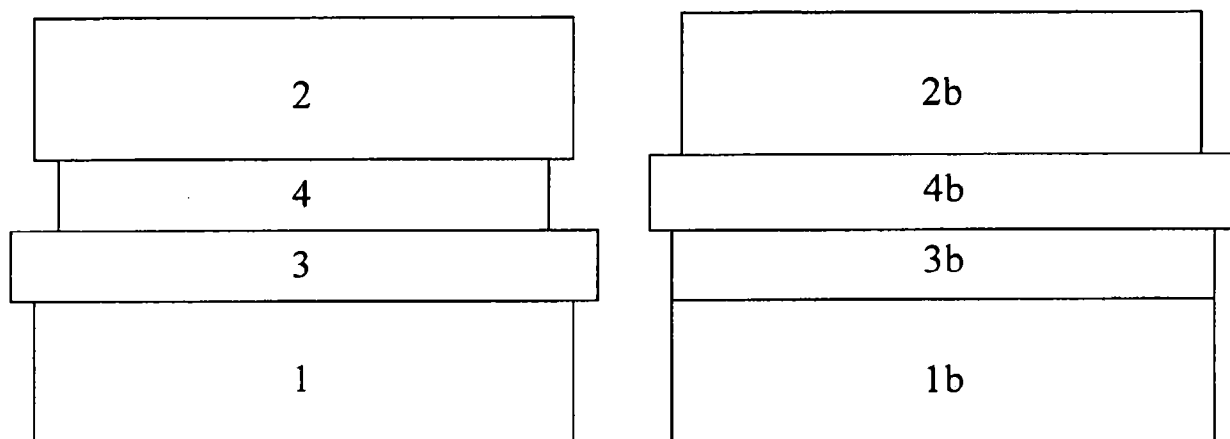


图 2

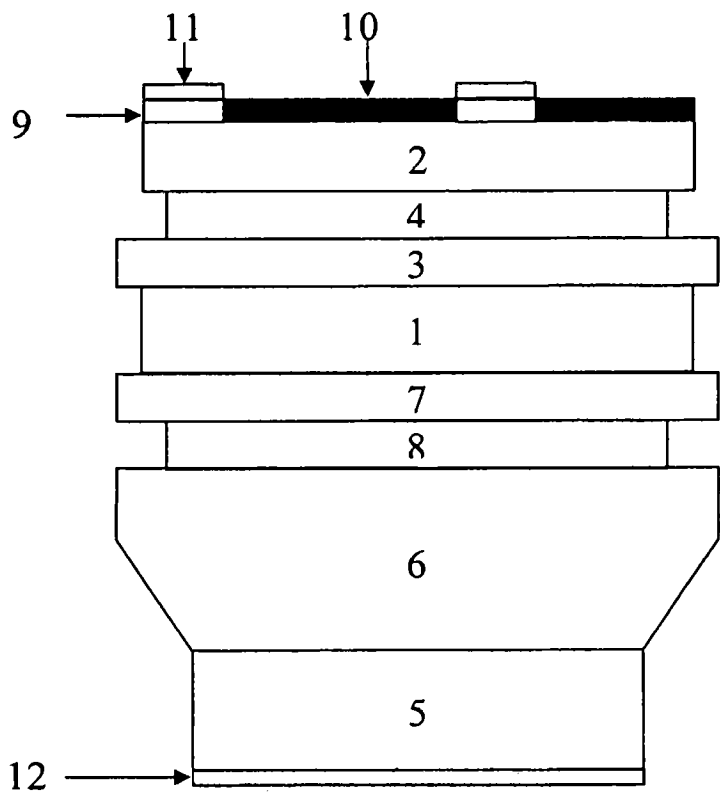


图 3

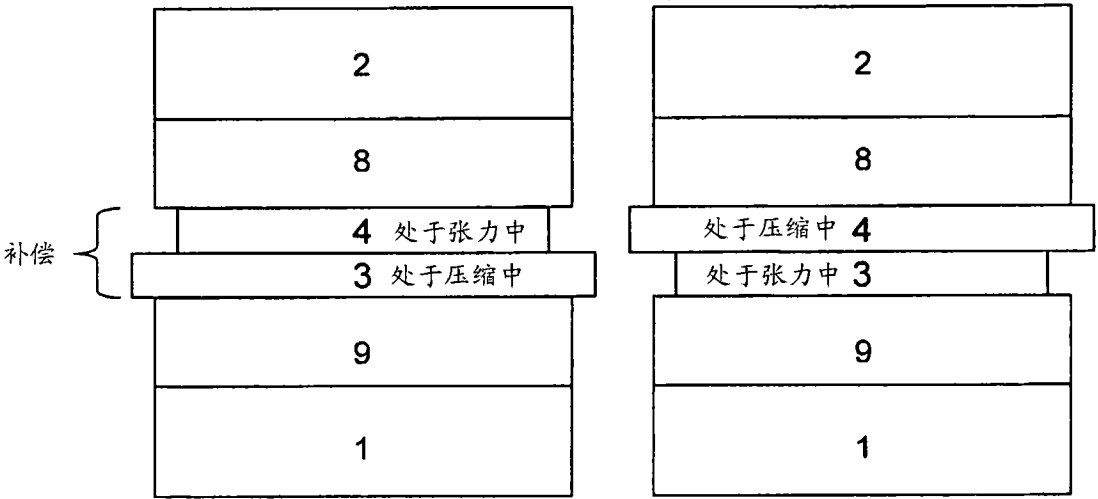


图 4

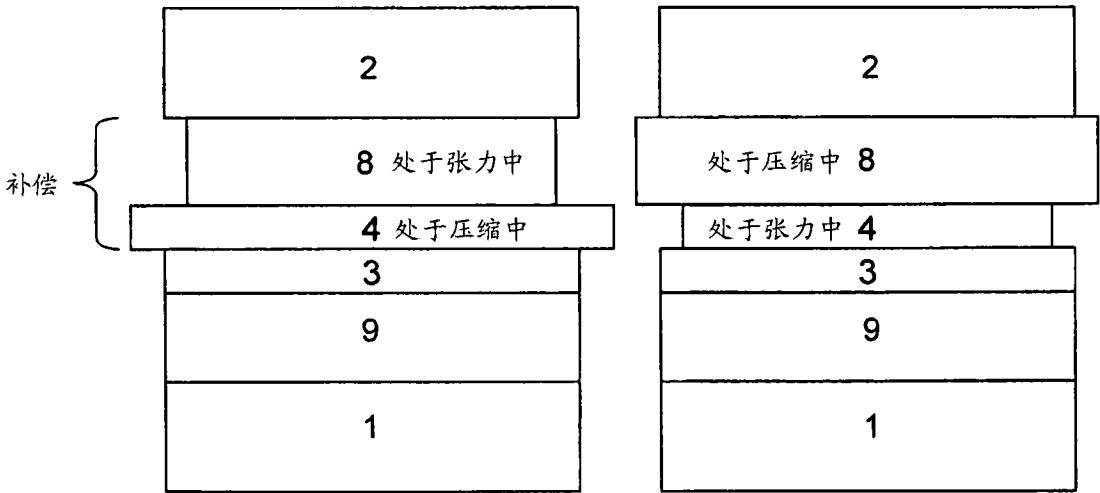


图 5

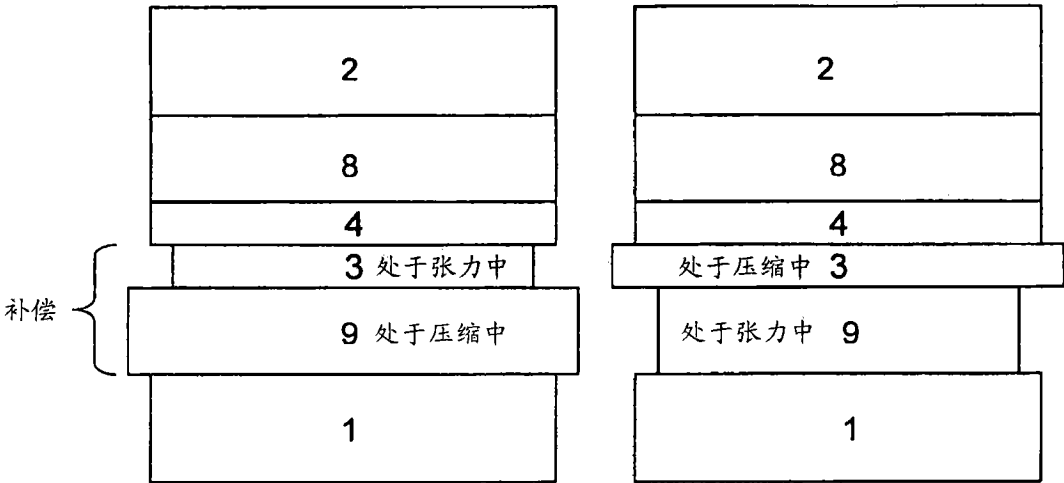


图 6

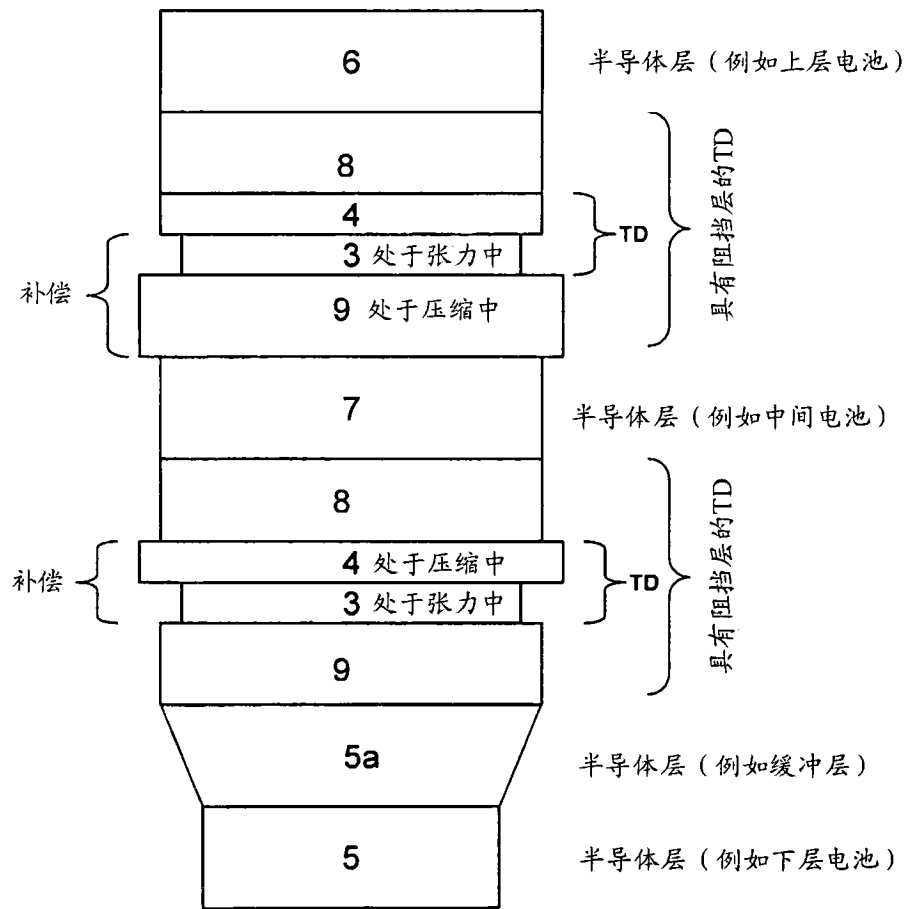


图 7