(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5548073号
(P5548073)
(45)発行日　平成26年7月16日(2014.7.16)　(24)登録日　平成26年5月23日(2014.5.23)

(51)Int.Cl.　F I
H01L 31/06 (2012.01)　H01L 31/04 E

請求項の数 12 (全 18 頁)

(21)出願番号　特願2010-204615(P2010-204615)
(22)出願日　平成22年9月13日(2010.9.13)
(65)公開番号　特開2012-60075(P2012-60075A)
(43)公開日　平成24年3月22日(2012.3.22)
審査請求日　平成25年7月22日(2013.7.22)

（出願人による申告）平成２０年度～平成２２年度、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構、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）高度秩序構造を有する薄膜多接合太陽電池の研究開発に係る委託研究、産業技術力強化法第１９条の適用を受ける特許出願

(73)特許権者　000005821
パナソニック株式会社
大阪府門真市大字門真１００６番地
(74)代理人　100087767
弁理士　西川　惠清
(74)代理人　100155745
弁理士　水尻　勝久
(74)代理人　100155756
弁理士　坂口　武
(74)代理人　100161883
弁理士　北出　英敏
(72)発明者　根上　卓之
大阪府門真市大字門真１０４８番地　パナソニック電工株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】太陽電池

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
１１族元素、１２族元素、１３族元素、及び１６族元素を下記組成式（１）で示す割合で含有する半導体から構成され、さらに１族元素を含有する半導体膜を備える太陽電池。
$A_xB_yC_zD_w$　（１）
（組成式（１）中、Ａは１１族元素、Ｂは１２族元素、Ｃは１３族元素、Ｄは１６族元素をそれぞれ示す。ｘ、ｙ、ｚ及びｗは組成比を示す数であり、且つｘとｚはｘ／ｚ＞１の関係を満たす。）
【請求項２】
１１族元素、１２族元素、１３族元素、及び１６族元素を下記組成式（１）で示す割合で含有する半導体から構成され、さらに２族元素を含有する半導体膜を備える太陽電池。
$A_xB_yC_zD_w$　（１）
（組成式（１）中、Ａは１１族元素、Ｂは１２族元素、Ｃは１３族元素、Ｄは１６族元素をそれぞれ示す。ｘ、ｙ、ｚ及びｗは組成比を示す数であり、且つｘとｚはｘ／ｚ＞１の関係を満たす。）
【請求項３】
前記組成式（１）中のｘとｚが、１＜ｘ／ｚ≦２の関係を満たす請求項１又は２に記載の太陽電池。
【請求項４】
前記組成式（１）中のｘ、ｙ及びｚが、０＜ｙ／（ｘ＋ｙ＋ｚ）≦０．６の関係を満た

す請求項１乃至３のいずれか一項に記載の太陽電池。
【請求項５】
前記組成式（１）中のｘ、ｙ、ｚ及びｗが、０．８≦ｗ／（ｘ＋ｙ＋ｚ）≦１．２の関係を満たす請求項１乃至４のいずれか一項に記載の太陽電池。
【請求項６】
前記半導体が、１１族元素としてＣｕ及びＡｇのうち少なくとも一方を含有し、１２族元素としてＺｎとＣｄのうち少なくとも一方を含有し、１３族元素としてＩｎ、Ｇａ及びＡｌからなる群から選ばれる少なくとも一種を含有し、１６族元素としてＳ，Ｓｅ，及びＴｅからなる群から選ばれる少なくとも一種を含有する請求項１乃至５のいずれか一項に記載の太陽電池。
【請求項７】
前記半導体膜が酸素を含有する請求項１乃至６のいずれか一項に記載の太陽電池。
【請求項８】
前記半導体がカルコパイライト構造を有する請求項１乃至７のいずれか一項に記載の太陽電池。
【請求項９】
前記半導体膜がｐ型の半導体特性を備える請求項１乃至８のいずれか一項に記載の太陽電池。
【請求項１０】
前記半導体膜の抵抗率が１～10^{7}Ωｃｍの範囲である請求項９に記載の太陽電池。
【請求項１１】
前記半導体膜のキャリア濃度が10^{11}～10^{19}／cm^{3}の範囲である請求項９に記載の太陽電池。
【請求項１２】
前記半導体膜のバンドギャップが１．０～２．０ｅＶの範囲である請求項１乃至１１のいずれか一項に記載の太陽電池。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は半導体膜を備える太陽電池に関する。
【背景技術】
【０００２】
太陽電池の高効率化には短波長域、中波長域、長波長域をそれぞれ吸収する複数の太陽電池を積層した多接合太陽電池が有望である。多接合太陽電池の効率を最も支配するのは、光が最初に入射する短波長域の太陽電池（トップセル）の効率である。従って、トップセルの高効率化が最も重要となる。
【０００３】
カルコパイライト構造を有する半導体は、１１族元素、１３族元素、１６族元素が適宜選択されることでバンドギャップが制御されるため、この半導体からトップセルに適した短波長域を吸収する半導体層が形成され得る。しかしながら、カルコパイライト構造を有する半導体としてバンドギャップが１．３ｅＶ以上のＣｕ（Ｉｎ，Ｇａ）$Ｓｅ_{2}$、Ｃｕ$ＧａＳｅ_{2}$、Ｃｕ$ＩｎＳ_{2}$、Ｃｕ（Ｉｎ，Ｇａ）$Ｓ_{2}$などが使用される場合、この半導体のバンドギャップが大きくなると太陽電池の変換効率が理論値より急激に低下してしまう。その一因として、バンドギャップの拡大と開放電圧の増加との間の比例関係が崩れて開放電圧の増加の割合が低下してしまうことが挙げられる。更に、バンドギャップの拡大により量子効率が低下すること、すなわちバンドギャップに相応する短絡電流密度が得られなくなることも、効率低下の要因となっている。その原因として、バンドギャップ拡大に伴って半導体中の欠陥が増加し、これによりキャリア再結合が生じやすくなるとと共にキャリア濃度が低下することが挙げられる。
【０００４】

これに対し、半導体膜中にＺｎがドープされることで太陽電池の開放電圧が向上することが、非特許文献１で報告されている。しかしながら、Ｚｎ／Ｃｕ比が０．０２となる程度のドープでは、バンドギャップの拡大は観測されないことも同時に報告されている。また、半導体膜中にＺｎがドープされると太陽電池の短絡電流密度が低下してしまう。これは、Ｚｎのドープによるキャリア濃度の低下が大きな要因と考えられる。なお、非特許文献１では、ＺｎがドープされたＣｕＩｎＳ$_2$膜におけるＣｕ／Ｉｎのモル比について記載されてはいないが、ＫＣＮ処理が行われていることからこのＣｕ／Ｉｎのモル比は１以下となる。また、特許文献１などでは、ｐ型のＣｕ（Ｉｎ，Ｇａ）Ｓｅ$_2$膜の表面をｎ型化することを意図して、このＣｕ（Ｉｎ，Ｇａ）Ｓｅ$_2$膜の表面にＺｎをドープすることが報告されているが、この場合もＺｎがドープされたＣｕ（Ｉｎ，Ｇａ）Ｓｅ$_2$膜におけるＣｕ／（Ｉｎ＋Ｇａ）のモル比は１未満である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【特許文献１】特開平６－４５２４８号公報

【非特許文献】

【０００６】

【非特許文献１】D. Braunger, Th. Durr, D. Hariskos, Ch. Koble, Th. Walter, N. Wieser, and H.W. Schock, “IMPROVED OPEN CIRCUIT VOLTAGE IN CulnS2-BASED SOLAR CELLS”, Proceedings of 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington D. C. , p.1001 (1996).

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

上記のとおり、多接合太陽電池のトップセルの高効率化には、トップセルに適した光吸収層のバンドギャップの制御とキャリア濃度の制御が必要であるが、従来、１１族元素と１３族元素と１６族元素からなるカルコパイライト構造を有する半導体では、バンドギャップが拡大するとキャリア濃度が低下してしまい、バンドギャップとキャリア濃度とを共に制御することは困難であった。更に、バンドギャップが１．３ｅＶ以上となると、バンドギャップの拡大につれて半導体膜中の欠陥密度が増加してしまうという問題があった。

【０００８】

本発明は上記事由に鑑みてなされたものであり、バンドギャップと抵抗率或いはキャリア濃度とが共に太陽電池に適したものとなっている半導体膜、及びこの半導体膜を備えるエネルギー変換効率の高い太陽電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

本発明に係る半導体膜は、１１族元素、１２族元素、１３族元素、及び１６族元素を下記組成式（１）で示す割合で含有する半導体から構成されている。

【００１０】

$A_xB_yC_zD_w$　　（１）

（組成式（１）中、Ａは１１族元素、Ｂは１２族元素、Ｃは１３族元素、Ｄは１６族元素をそれぞれ示す。ｘ、ｙ、ｚ及びｗは組成比を示す数であり、且つｘとｚはｘ／ｚ＞１の関係を満たす。）

本発明に係る半導体膜においては、前記組成式（１）中のｘとｚが、１＜ｘ／ｚ≦２の関係を満たすことが好ましい。

【００１１】

本発明に係る半導体膜においては、前記組成式（１）中のｘ、ｙ及びｚが、０＜ｙ／（ｘ＋ｙ＋ｚ）≦０．６の関係を満たすことも好ましい。

【００１２】

本発明に係る半導体膜においては、前記組成式（１）中のｘ、ｙ、ｚ及びｗが、０．８

≦ｗ／（ｘ＋ｙ＋ｚ）≦１．２の関係を満たすことも好ましい。

【００１３】

本発明に係る半導体膜においては、前記半導体が、１１族元素としてＣｕ及びＡｇのうち少なくとも一方を含有し、１２族元素としてＺｎとＣｄのうち少なくとも一方を含有し、１３族元素としてＩｎ、Ｇａ及びＡｌからなる群から選ばれる少なくとも一種を含有し、１６族元素としてＳ，Ｓｅ，及びＴｅからなる群から選ばれる少なくとも一種を含有することも好ましい。

【００１４】

本発明に係る半導体膜は、１族元素を含有することも好ましい。

【００１５】

本発明に係る半導体膜は、２族元素を含有することも好ましい。

【００１６】

本発明に係る半導体膜は、酸素を含有することも好ましい。

【００１７】

本発明に係る半導体膜においては、前記半導体がカルコパイライト構造を有することも好ましい。

【００１８】

本発明に係る半導体膜はｐ型の半導体特性を備えることも好ましい。

【００１９】

本発明に係る半導体膜の抵抗率が１～10^{7}Ωｃｍの範囲であることも好ましい。

【００２０】

本発明に係る半導体膜のキャリア濃度が10^{11}～10^{19}／cm^{3}の範囲であることも好ましい。

【００２１】

本発明に係る太陽電池は、光吸収層として前記半導体膜を備える。

【００２２】

本発明に係る太陽電池においては、前記半導体膜のバンドギャップが１．０～２．０ｅＶの範囲であることが好ましい。

【発明の効果】

【００２３】

本発明によれば、バンドギャップと抵抗率或いはキャリア濃度とが共に太陽電池に適したものとなっている半導体膜が得られる。

【００２４】

また本発明によれば、前記半導体膜が太陽電池の光吸収層として適用されることで、エネルギー変換効率の高い太陽電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【００２５】

【図１】本発明に係る太陽電池の第一の例を示す概略断面図である。

【図２】本発明に係る太陽電池の第二の例を示す概略断面図である。

【図３】$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜のＺｎ／（Ｃｕ＋Ｉｎ＋Ｚｎ）のモル比と、バンドギャップの値との関係を示すグラフである。

【図４】$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜のＣｕ／Ｉｎのモル比とピーク強度との関係を示すグラフである。

【図５】$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜のＣｕ／Ｉｎのモル比と抵抗率との関係を示すグラフである。

【図６】$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜のＣｕ／Ｉｎのモル比と、この$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜を光吸収層として備える太陽電池の変換効率との関係を示すグラフである。

【図７】$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜のＣｕ／Ｉｎのモル比と、この$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜を光吸収層として備える太陽電池のシリーズ抵抗との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【００２６】
本実施形態における半導体膜は、１１族元素、１２族元素、１３族元素、及び１６族元素を下記組成式（１）で示す割合で含有する半導体から構成されている。
【００２７】
$A_xB_yC_zD_w$　　（１）
この組成式（１）中、Ａは１１族元素、Ｂは１２族元素、Ｃは１３族元素、Ｄは１６族元素をそれぞれ示す。ｘ、ｙ、ｚ及びｗは組成比を示す数である。
【００２８】
この組成式（１）において、ｘとｚはｘ／ｚ＞１の関係を満たす。すなわち、半導体膜を構成する半導体中では１３族元素より１１族元素の割合が大きい。
【００２９】
この半導体膜では、１２族元素の組成比が調整されることでバンドギャップが容易に制御される。しかも、一般的には半導体中の１２族元素の組成比が増加すると半導体膜の抵抗率が増加し、或いはキャリア濃度は低下してしまうのに対して、本実施形態では１２族元素の組成比が増加しても半導体膜の抵抗率の増加やキャリア濃度の低下は抑制される。これは、半導体膜を構成する半導体中で１３族元素よりも１１族元素の割合が大きいことに起因して半導体膜の抵抗率が低下し、或いはキャリア濃度が増加するためと考えられる。このため、バンドギャップの大きい短波長光吸収性の半導体膜であっても、この半導体膜の抵抗率が低くなり、或いはキャリア濃度が高くなり、そのためこの半導体膜が特に短波長吸収用の太陽電池に適用される場合にこの太陽電池の効率が高くなる。
【００３０】
更に、半導体中の１３族元素の割合よりも１１族元素の割合が大きいため、半導体の結晶成長が促進されて欠陥密度が低減する。このため半導体膜内のキャリアの再結合が抑制され、これによっても、この半導体膜が太陽電池に適用される場合には太陽電池の効率が向上する。
【００３１】
ところで、１１族元素と１３族元素と１６族元素とから構成される半導体では、特開平７－２１１９３０号公報の従来技術の欄に記載されているように、１１族元素の割合が１３族元素の割合よりも大きいと過剰な１１族元素と１６族元素からなる低抵抗の化合物が生成してしまう。このような化合物が、半導体から構成される半導体膜とｎ形半導体との接合面、あるいは半導体膜中の粒界で析出すると、短絡が生じてしまってｐｎ接合が形成されなくなってしまう。そのため、従来、太陽電池に適用される半導体における１１族元素の割合は、１３族元素の割合よりも若干少なくされていた。しかしながら、本実施形態による半導体膜では半導体中の１３族元素の割合よりも１１族元素の割合が大きいにもかかわらず、太陽電池などに適用された場合に短絡などによる特性の低下は抑制される。これは半導体中の１３族元素の割合が小さいことにより生じる空孔が１２族元素によって埋められ、それより低抵抗な化合物の生成が抑制されるためと考えられる。
【００３２】
組成式（１）におけるｘ／ｚの上限は特に制限されないが、２以下であることが好ましい。すなわち組成式（１）中のｘとｚが、$1 < x/z \leqq 2$の関係を満たすことが好ましい。この条件下において半導体の結晶成長が促進されて欠陥密度が低減し、半導体膜中のキャリア濃度が特に増加する。また、ｘ／ｚが大きくなると余剰の１１属元素により結晶成長がより促進され、その結果、半導体膜の表面のラフネス（凹凸）が増加しやすくなる。そうすると、半導体膜に部分的に厚みが極端に薄い箇所が生じやすくなり、この箇所において、半導体膜の両側に配置されている層間に短絡が生じるおそれがある。このような短絡を抑制する観点から、ｘ／ｚは２以下であることが好ましい。
【００３３】
更に、１２族元素の組成比に関しては、組成式（１）中のｘ、ｙ及びｚが、$0 < y/(x+y+z) \leqq 0.6$の関係を満たすことが好ましい。１２族元素の組成比がこのような範囲で調整されることで、半導体膜のバンドギャップが容易に調整されると共に、半導体

膜のバンドギャップの拡大に伴うキャリア濃度の低下が特に抑制される。ｙ／（ｘ＋ｙ＋ｚ）の値が大きくなるとそれに伴って半導体膜のバンドギャップが大きくなるが、バンドギャップが太陽電池として好適な値となるようにする観点からは、前記のとおりｙ／（ｘ＋ｙ＋ｚ）の値は０．６以下であることが好ましい。また、ｙ／（ｘ＋ｙ＋ｚ）の値が大きくなると半導体の結晶構造がカルコパイライト構造からスファレライト構造（閃亜鉛構造）になり、それに伴って光吸収係数が低下してしまって、太陽電池の効率を維持するためには光吸収層の厚みを大きくする必要が生じるため、太陽電池の効率の効率向上の観点からも、ｙ／（ｘ＋ｙ＋ｚ）の値は０．６以下であることが好ましい。

【００３４】

１６族元素の組成比に関しては、組成式（１）中のｘ、ｙ、ｚ及びｗが、０．８≦ｗ／（ｘ＋ｙ＋ｚ）の関係を満たすことも好ましい。１６族元素の組成比がこのように調整されることで、半導体中の欠陥が更に抑制され、この半導体膜が太陽電池に適用される場合にこの太陽電池の効率が更に向上する。このｗ／（ｘ＋ｙ＋ｚ）の値の上限に特に制限はないが、この値が１．２よりも大きくなるような半導体膜を得ることは困難であるため、１．２が実質上の上限となる。すなわち、ｘ、ｙ、ｚ及びｗは、特に０．８≦ｗ／（ｘ＋ｙ＋ｚ）≦１．２の関係を満たすことが好ましい。

【００３５】

組成式（１）中の１１族元素（Ａ）、１２族元素（Ｂ）、１３族元素（Ｃ）、及び１６族元素（Ｄ）の組み合わせは適宜設定されるが、特に１１族元素（Ａ）がＣｕ及びＡｇのうち少なくとも一方を含み、１２族元素（Ｂ）がＺｎ及びＣｄのうち少なくとも一方を含み、１３族元素（Ｃ）がＩｎ、Ｇａ及びＡｌからなる群から選ばれる少なくとも一種を含み、１６族元素（Ｄ）がＳ，Ｓｅ，Ｔｅからなる群から選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましい。このような組成を有する半導体から半導体膜が構成されると、この半導体膜のバンドギャップが太陽光スペクトルと合致し、この半導体膜が太陽電池に特に適したものになる。組成式（１）中の１１族元素（Ａ）、１２族元素（Ｂ）、１３族元素（Ｃ）、及び１６族元素（Ｄ）は特に前記列挙した元素のみからなることが好ましい。

【００３６】

半導体膜は、更に１族元素を含有することも好ましい。この場合、この半導体膜が太陽電池に適用される場合には太陽電池の効率が向上する。これは、１族元素により半導体の欠陥が更に低減され、半導体膜中のキャリアの再結合が更に抑制されるためと考えられる。１族元素としては、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ等が挙げられる。

【００３７】

半導体膜は２族元素を含有することも好ましい。このように半導体膜が２族元素を含有すると、この半導体膜が太陽電池に適用される場合には太陽電池の効率が更に向上する。これは、２族元素が半導体における１２族元素の存在しない空孔を埋め、あるいは非結合状態の１２族元素が半導体の結晶格子中に配置され、これにより半導体膜の欠陥が更に低減するためと考えられる。２族元素としては、Ｍｇ、Ｃａ等が挙げられる。

【００３８】

半導体膜は、酸素を含有することも好ましい。この場合もこの半導体膜が太陽電池に適用される場合には太陽電池の効率が更に向上する。これは酸素によって半導体の結晶構造中の１６族元素の不足分が補われ、これにより半導体膜の欠陥が更に低減するためと考えられる。尚、酸素は上記組成式（１）に示されている１６族元素（Ｄ）には含まれない。

【００３９】

半導体膜を構成する半導体の結晶構造は、カルコパイライト構造であることが好ましい。上述のとおり半導体の結晶構造がカルコパイライト構造からスファレライト構造（閃亜鉛構造）になると、それに伴って光吸収係数が低下してしまって、太陽電池の効率を維持するためには光吸収層の厚みを大きくする必要が生じる。これに対して、半導体の結晶構造がカルコパイライト構造であると半導体膜の光吸収係数が大きくなり、この半導体膜が太陽電池に適用される場合、半導体膜の膜厚が薄くてもこの半導体膜により光が十分に吸収されるようになる。

【００４０】
半導体膜は、ｐ型の半導体特性を備えることが好ましい。この場合、１３族元素よりも過剰な１１族元素によって半導体膜中のキャリア濃度が特に増加する。半導体膜がｐ型の半導体特性を備えるためには、半導体膜の組成、構造が適宜設計される。組成式（１）におけるｘ及びｚがｘ／ｚ＞１の条件を満たし、且つ半導体膜を構成する半導体がカルコパイライト構造を有している場合には、半導体膜はｐ型の半導体特性を備えるようになる。
【００４１】
半導体膜の抵抗率は１～10^{7}Ωｃｍの範囲であることが好ましく、また半導体膜のキャリア濃度が10^{11}～10^{19}／cm^{3}の範囲であることが好ましい。このような場合、半導体膜が太陽電池に適用されるにあたって、半導体膜の抵抗率が太陽電池に適した値となる。また、このような条件下において、半導体膜が他の層と積層される場合、すなわち例えばより抵抗率の高い半導体膜とより抵抗率の低い半導体膜とが積層されることで太陽電池の光吸収層が構成される場合には、光吸収層内に内部電界が形成されてキャリア輸送を促進する電界層が形成され、またより抵抗率の高い半導体膜によって光吸収層とこれに隣接する層との間の短絡が抑制される。尚、この場合、より抵抗率の低い半導体膜が、本実施形態による半導体膜でなくてもよい。半導体膜の抵抗率及びキャリア濃度は、半導体膜を構成する半導体中の１１族元素、１２族元素、１３族元素、及び１６族元素の種類並びに組成比が調整されることで適宜制御される。例えば半導体中の１１族元素と１３族元素との比、すなわち組成式（１）におけるｘ／ｚの値が調整されることで、半導体膜の抵抗率及びキャリア濃度が容易に調整される。
【００４２】
半導体膜のバンドギャップは１．０～２．０ｅＶの範囲であることが好ましい。このような半導体膜は、太陽電池に適用されるにあたって、太陽光のエネルギー変換のために特に適するようになる。特に短波長吸収のための半導体膜を得るためには、半導体膜のバンドギャップは１．５～２．０ｅＶの範囲であることが好ましいこのようにバンドギャップが大きくなっても、上述のとおり本実施形態による半導体膜は抵抗率が低く、或いはキャリア密度が高くなり、このため太陽電池の高効率化が可能となる。半導体膜のバンドギャップはこの半導体膜を構成する半導体中の１１族元素、１２族元素、１３族元素、及び１６族元素の種類並びに組成比が調整されることで適宜制御される。特に上述のとおり本実施形態では、半導体中の１２族元素の組成比が調整されることでバンドギャップが容易に制御される。
【００４３】
この半導体膜を構成する半導体の組成の具体例としては、$Cu_xZn_yIn_zS_w$、$Cu_xZn_yIn_zSe_w$、$Cu_xZn_yIn_zTe_w$、$Cu_xZn_yGa_zS_w$、$Cu_xZn_yGa_zSe_w$、$Cu_xZn_yGa_zTe_w$、$Ag_xZn_yIn_zS_w$、$Ag_xZn_yIn_zSe_w$、$Ag_xZn_yIn_zTe_w$、$Ag_xZn_yGa_zS_w$、$Ag_xZn_yGa_zSe_w$、$Ag_xZn_yGa_zTe_w$、$Cu_xCd_yIn_zS_w$、$Cu_xCd_yIn_zSe_w$、$Cu_xCd_yIn_zTe_w$、$Cu_xCd_yGa_zS_w$、$Cu_xCd_yGa_zSe_w$、$Cu_xCd_yGa_zTe_w$、$Ag_xCd_yIn_zS_w$、$Ag_xCd_yIn_zSe_w$、$Ag_xCd_yIn_zTe_w$、$Ag_xCd_yGa_zS_w$、$Ag_xCd_yGa_zSe_w$、$Ag_xCd_yGa_zTe_w$等が挙げられる。ｘ、ｙ及びｚが０を超え且つ１以下の数であれば、ｗは２近傍の値である。半導体膜は組成の異なる二種以上の半導体の固溶体から構成されてもよい。
【００４４】
このような半導体膜は、適宜の手法で作製される。たとえば１１族元素、１２族元素、１３族元素、及び１６族元素の各元素の化合物を、半導体の組成に応じた割合で含有する水溶液を用いたスプレー塗布熱分解法により、半導体膜が形成される。この場合の１１族元素、１２族元素、１３族元素、及び１６族元素の各元素の化合物としてはこれらの元素の塩化物等のハロゲン化物が挙げられ、またＳの化合物としてはチオ尿素が挙げられる。
【００４５】

スプレー塗布熱分解法によって１族元素を含有する半導体膜が形成される場合には、例えば水溶液に含有される化合物として１１族元素、１２族元素、１３族元素、及び１６族元素の各元素の化合物と共に、１族元素の化合物が用いられる。またスプレー塗布熱分解法によって２族元素を含有する半導体膜が形成される場合には、例えば水溶液に含有される化合物として１１族元素、１２族元素、１３族元素、及び１６族元素の各元素の化合物と共に、２族元素の化合物が用いられる。１族元素と２族元素とを含有する半導体膜が形成される場合には、１族元素の化合物と２族元素の化合物が同時に用いられる。１族元素の化合物及び２族元素の化合物としては、これらの元素の塩化物等のハロゲン化物が挙げられる。

【００４６】

半導体膜の形成方法として、蒸着法も挙げられる。この場合、例えば１１族元素、１２族元素、１３族元素、及び１６族元素の各元素が蒸発源とされ、蒸着時に半導体の組成に応じて蒸着レートが制御される。

【００４７】

蒸着法によって１族元素を含有する半導体膜が形成される場合には、例えば蒸発源として１１族元素、１２族元素、１３族元素、及び１６族元素と共に１族元素が用いられる。蒸着法によって２族元素を含有する半導体膜が形成される場合には、例えば蒸発源として１１族元素、１２族元素、１３族元素、及び１６族元素と共に、２族元素が用いられる。１族元素と２族元素とを含有する半導体膜が形成される場合には、蒸発源として１族元素と２族元素が同時に用いられる。

【００４８】

酸素を含有する半導体膜を得るための手法としては、例えば上記のような手法により１１族元素、１２族元素、１３族元素、及び１６族元素を含有する膜を形成した後、この膜を空気中などの酸素を含有する雰囲気中で加熱することが挙げられる。加熱温度は例えば２００～４００℃の範囲に設定される。これにより、１１族元素、１２族元素、１３族元素、及び１６族元素で構成される結晶中の、１６族元素が存在しない空孔を酸素が埋めることで、酸素を含有する半導体から構成される半導体膜が得られる。

【００４９】

図１は、本実施形態による半導体膜を備える太陽電池の第一の例を示す。この太陽電池１０は、基板１１、透明電極１２、窓層１３、バッファ層１４、光吸収層１５、及び裏面電極１６を備える。これらの基板１１、透明電極１２、窓層１３、バッファ層１４、光吸収層１５、裏面電極１６は、この順に積層されている。

【００５０】

基板１１は光透過性を有し、例えばガラスや透光性樹脂から形成される。

【００５１】

透明電極１２は、例えば金属酸化物から形成される。透明電極１２を形成するための金属酸化物として、例えば、SnO_2：Ｆ，ＺｎＯ：Ａｌ、ＺｎＯ：Ｇａ、ＩＸＯ（In_2O_3：Ｘ，Ｘとして、Ｓｎ，Ｍｎ，Ｍｏ，Ｔｉ，Ｚｎ）等が挙げられる。透明電極１２は複数種の金属酸化物が積層することで構成されてもよい。透明電極１２の厚みは例えば０．１～２．０μｍの範囲である。

【００５２】

窓層１３はｎ型或いはｉ型の半導体特性を備える半導体から形成される。窓層１３を形成するための半導体としては、ＺｎＯ、TiO_2等が挙げられる。窓層１３は複数種の半導体が積層することで構成されてもよく、例えばＺｎＯとTiO_2とが積層した構造を有していてもよい。ＺｎＯとTiO_2とが積層した構造を有する窓層１３では、ＺｎＯに対して光吸収層１５側にTiO_2が積層され、或いはTiO_2に対して光吸収層１５側にＺｎＯが積層される。窓層１３の厚みは例えば０．０５～１．０μｍの範囲である。

【００５３】

バッファ層１４は、ｎ型或いはｉ型の半導体特性を備える半導体から形成される。バッファ層１４を形成するための半導体としては、In_2S_3、Ga_2S_3、Ｚｎ（Ｏ，Ｓ）

、$Zn_{1-x}Mg_xO$（$0 \leqq x < 1$）、ＣｄＳ等が挙げられる。バッファ層１４の厚みは例えば０．０５～１．０μｍの範囲である。

【００５４】

光吸収層１５は、上述の半導体膜で構成される。光吸収層１５の厚みは例えば０．３～３．０μｍの範囲である。

【００５５】

裏面電極１６は例えば金属から形成される。裏面電極１６を形成するための金属としては、Ａｕ、Ｐｔ、Ａｇ、Ａｌ等が挙げられる。裏面電極１６はカーボンから形成されてもよい。タンデム太陽電池における上部太陽電池の場合のように、裏面電極１６に光透過性が要求される場合には、裏面電極１６が光透過性を有する導電性酸化物から形成されてもよい。このような導電性酸化物としては、例えば透明電極１２の場合と同様の金属酸化物；Cu_2O、$CuSr_2O_4$等の銅を含む酸化物；Ag_2O等が挙げられる。裏面電極１６の厚みは、裏面電極１６を構成する材料によって大きく異なるが、例えば０．１～５０μｍの範囲である。

【００５６】

図２は、本実施形態による半導体膜を備える太陽電池の第二の例を示す。この太陽電池２０は、基板２１、第一の電極２２、光吸収層２３、窓層２４、及び第二の電極２５を備える。これらの基板２１、第一の電極２２、光吸収層２３、窓層２４、及び第二の電極２５は、この順に積層されている。

【００５７】

基板２１は、図１に示される第一の例における基板１１と同様に光透過性を有していてもよいが、光透過性を有さなくてもよい。第一の電極２２は、例えば図１に示される第一の例における裏面電極１６と同様に構成される。

【００５８】

光吸収層２３は、上述の半導体膜で構成される。光吸収層２３の厚みは例えば０．３～３．０μｍの範囲である。

【００５９】

窓層２４は、例えば図１に示される第一の例における窓層１３と同様に構成される。第二の電極２５は、例えば図１に示される透明電極１２と同様に構成される。

【００６０】

太陽電池の構成は上記第一の例及び第二の例には制限されず、従来公知の適宜の構成の太陽電池における光吸収層として、本実施形態による半導体膜が適用され得る。

【００６１】

本実施形態による半導体膜は、吸収波長が異なる複数の光吸収層を備える多接合太陽電池における光吸収層としても好適である。特に多接合太陽電池における、短波長域を吸収する太陽電池（トップセル）の光吸収層として、本実施形態による半導体膜が適用されると、トップセルの高効率化が可能であり、これにより多接合太陽電池全体の高効率化が可能となる。

【実施例】

【００６２】

［半導体膜の作製例１］

ソーダライムガラス上に$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜を、スプレー塗布熱分解法で形成した。その詳細は次の通りである。

【００６３】

まず$CuCl_2$、$InCl_3$、$ZnCl_2$、及びチオ尿素を含有する複数種の水溶液を調製した。これらの水溶液中の$CuCl_2$、$InCl_3$、及び$ZnCl_2$の合計のモル濃度を４ｍｍｏｌ／Ｌとし、チオ尿素の濃度を１０ｍｍｏｌ／Ｌとし、Ｃｕ／Ｉｎモル比を１．０５とした。水溶液中のＺｎ／（Ｃｕ＋Ｉｎ＋Ｚｎ）のモル比は０～１の範囲で変化させた。なお、$ZnCl_2$が０ｍｍｏｌの場合は、$CuCl_2$と$InCl_3$の溶液のモル濃度は同じの２ｍｍｏｌ／Ｌとした。これは、Ｚｎを含まない$CuInS_2$膜では、Ｃｕ

／Ｉｎモル比が１以上では、余剰なＣｕとＳが化合したＣｕ－Ｓ相が形成され、カルコパイライト相$CuInS_2$のバンドギャップを見積もることが困難となるためである。

【００６４】

この水溶液を４００℃のソーダライムガラス板にスプレー法により塗布することで、ソーダライムガラス板上に厚み１μｍの$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜を形成した。$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜の構成元素のモル比誘導結合プラズマ法及び波長分散蛍光Ｘ線測定法により評価した結果を、下記表１に示す。これによると、$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜中のＺｎ／（Ｃｕ＋Ｉｎ＋Ｚｎ）のモル比は水溶液中のＺｎ／（Ｃｕ＋Ｉｎ＋Ｚｎ）のモル比とほぼ一致した。更に、$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜中のＳ／（Ｃｕ＋Ｉｎ＋Ｚｎ）のモル比は０．８～１．２の範囲内であった。

【００６５】

【表１】

試料No.	モル比				Zn/(Cu+In+Zn)比
	Cu	Zn	In	S	
1	1	0	1	2.2	0
2	1.05	0.51	1	2.65	0.2
3	1.05	0.88	1	2.99	0.3
4	1.05	1.37	1	3.45	0.4
5	1.05	3.08	1	5.05	0.6
6	1.05	8.2	1	10	0.8
7	0	1	0	1	1

この半導体膜の光透過特性を調査することによりこの半導体膜の光吸収係数を求め、この光吸収係数から半導体膜のバンドギャップの値を算出した。図３はこの結果に基づいて作成されたグラフであり、この図３には$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜のＺｎ／（Ｃｕ＋Ｉｎ＋Ｚｎ）のモル比と、バンドギャップの値との関係が示されている。このグラフからは、Ｚｎ／（Ｃｕ＋Ｉｎ＋Ｚｎ）のモル比が０から１へ変化すると、それに応じてバンドギャップの値が１．４ｅＶから３．４ｅＶへほぼ直線的に増大することが確認される。

【００６６】

［半導体膜の作製例２］

まず$CuCl_2$、$InCl_3$、$ZnCl_2$、及びチオ尿素を含有する複数種の水溶液を調製した。これらの水溶液中の$CuCl_2$、$InCl_3$、及び$ZnCl_2$の合計のモル濃度を４ｍｍｏｌ／Ｌとし、チオ尿素の濃度を１０ｍｍｏｌ／Ｌとした。水溶液中のＣｕ／Ｉｎモル比は０．９～３までの範囲で変化させ、Ｚｎ／（Ｃｕ＋Ｉｎ＋Ｚｎ）のモル比は０．１～０．６の範囲で変化させた。

【００６７】

この水溶液を３５０℃のソーダライムガラス板にスプレー法により塗布することで、ソーダライムガラス板上に厚み１μｍの$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜を形成した。$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜の構成元素のモル比を誘導結合プラズマ法及び波長分散蛍光Ｘ線測定法により評価した結果を、下記表２に示す。

【００６８】

【表２】

試料No.	モル比				Cu/In比	Zn/(Cu+In+Zn)比
	Cu	Zn	In	S		
8	0.9	0.21	1	2.2	0.9	0.1
9	0.9	0.48	1	2.44	0.9	0.2
10	0.9	1.27	1	3.29	0.9	0.4
11	0.9	2.85	1	4.8	0.9	0.6
12	1	1.33	1	3.35	1	0.4
13	1.05	0.23	1	2.4	1.05	0.1
14	1.05	0.51	1	2.65	1.05	0.2
15	1.05	1.37	1	3.45	1.05	0.4
16	1.05	3.08	1	5.05	1.05	0.6
17	1.2	0.24	1	2.34	1.2	0.1
18	1.2	0.55	1	2.65	1.2	0.2
19	1.2	1.47	1	3.57	1.2	0.4
20	1.2	3.3	1	5.4	1.2	0.6

このＣｕ$_x$Ｚｎ$_y$Ｉｎ$_z$Ｓ$_w$膜のＸ線回折測定をおこない、その結果に基づき、Ｚｎ／（Ｃｕ＋Ｉｎ＋Ｚｎ）のモル比が０．１、０．２、０．４、０．６の各場合での、（１１２）面に対応するピーク強度を測定した。図４はこの結果に基づいて作成されたグラフであり、この図４には、Ｚｎ／（Ｃｕ＋Ｉｎ＋Ｚｎ）のモル比が０．１、０．２、０．４、０．６の各場合における、Ｃｕ$_x$Ｚｎ$_y$Ｉｎ$_z$Ｓ$_w$膜のＣｕ／Ｉｎのモル比とピーク強度との関係が示されている。このグラフによれば、Ｃｕ／Ｉｎのモル比が１より大きい場合にピーク強度が大きくなる傾向が見出せる。これは、Ｃｕ／Ｉｎのモル比が１より大きいと半導体の結晶成長が促進され、半導体膜の結晶性が向上するためと考えられる。

【００６９】

また、Ｃｕ$_x$Ｚｎ$_y$Ｉｎ$_z$Ｓ$_w$膜の抵抗率を測定した。測定に用いたＣｕ$_x$Ｚｎ$_y$Ｉｎ$_z$Ｓ$_w$膜の構成元素のモル比を下記表３に示す。

【００７０】

【表３】

試料No.	モル比				Cu/In比	Zn/(Cu+In+Zn)比
	Cu	Zn	In	S		
21	1.05	0.52	1	2.65	1.05	0.2
22	1.1	0.53	1	2.65	1.1	0.2
23	1.2	0.55	1	2.65	1.2	0.2
24	1.5	0.63	1	2.87	1.5	0.2
25	2	0.75	1	3.25	2	0.2
26	3	1	1	4.02	3	0.2
27	1.1	0.9	1	3.05	1.1	0.3
28	1.2	0.94	1	3.04	1.2	0.3
29	1.35	1.01	1	3.18	1.35	0.3
30	1.5	1.07	1	3.32	1.5	0.3

図５はこの結果に基づいて作成されたグラフであり、この図５には、Ｚｎ／（Ｃｕ＋Ｉｎ＋Ｚｎ）のモル比が０．２、０．３の各場合における、Ｃｕ$_x$Ｚｎ$_y$Ｉｎ$_z$Ｓ$_w$膜のＣｕ／Ｉｎのモル比と抵抗率との関係が示されている。このグラフによれば、Ｚｎ／（Ｃｕ＋Ｉｎ＋Ｚｎ）のモル比の値にかかわらず、Ｃｕ／Ｉｎのモル比の増加に伴って低下している。また、Ｃｕ／Ｉｎのモル比が２以上では抵抗率はほとんど変化がなかった。なお、図５に示される抵抗率の変化範囲１～10^7Ωｃｍは、キャリア濃度に置き換えると10^{11}～10^{19}／ｃｍ^{3}の範囲に相当する。

【００７１】

［半導体膜の評価］

図３に示す結果によれば、$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜中のＺｎ／（Ｃｕ＋Ｉｎ＋Ｚｎ）のモル比が調整されることで、半導体膜のバンドギャップが容易に調整される。特にＺｎ／（Ｃｕ＋Ｉｎ＋Ｚｎ）のモル比が０．６以下であると$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜のバンドギャップは２．５ｅＶ以下となり、太陽電池の光吸収層にとって特に適した値となる。従って、太陽電池への適用のためには、$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜中のＺｎ／（Ｃｕ＋Ｉｎ＋Ｚｎ）のモル比は０より大きく０．６以下の範囲が特に好ましいと判断される。

【００７２】

また、$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜において、Ｃｕ／Ｉｎのモル比が１より大きくなる場合、すなわち組成式（１）においてｘ／ｚ＞１の関係が満たされる場合には$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜の結晶性が向上し、この$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜が太陽電池の光吸収層として好適になると判断される。また、$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜中のＣｕ／Ｉｎのモル比が調整されることにより、$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜の抵抗率あるいはキャリア濃度が、太陽電池の変換効率向上のために適した値に制御される。

【００７３】

なお、$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜の作製時に水溶液のチオ尿素の濃度を極端に低くすることでＳ／（Ｃｕ＋Ｉｎ＋Ｚｎ）のモル比が０．８より小さい$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜を作製すると、$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜のＸ線回折測定では（１１２）面に対応するピークは観測されず、$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜が殆ど結晶化しないことも確認された。一方、水溶液のチオ尿素の濃度を極端に高くしても、$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜のＳ／（Ｃｕ＋Ｉｎ＋Ｚｎ）のモル比は１．２を越えることはなかった。

【００７４】

また、$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜のＸ線回折測定をおこなったところ、Ｚｎ／（Ｃｕ＋Ｉｎ＋Ｚｎ）のモル比が０．６以下であれば$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜の結晶構造がカルコパイライト構造であることも確認された。

【００７５】

それに対して、Ｚｎ／（Ｃｕ＋Ｉｎ＋Ｚｎ）のモル比が０．６を越える場合は、$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜の結晶構造がカルコパイライト構造からスファレライト構造（閃亜鉛構造）となることが確認され、それに伴って$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜の光吸収係数が低下する傾向が生じた。この場合、$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜が太陽電池の光吸収層に適用されるためには数μｍから数十μｍという大きな厚みとなる必要となり、キャリア拡散長が光吸収層の厚みよりも短くなって太陽電池の効率が低下する傾向が生じる。

【００７６】

また、$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜の作製時に、水溶液にＬｉＣｌ，ＮａＣｌ，ＫＣｌ，$MgCl_2$，又は$CaCl_2$を０．０１～０．１ｍｍｏｌ／Ｌの範囲で添加すると、これらの化合物が添加されない場合と較べて、$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜中のＣｕ／Ｉｎのモル比が１より大きい場合のＸ線回折測定による（１１２）面に対応するピーク強度が大きくなると共に、$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜の抵抗率が１／１０～１／２倍まで低下することも観測された。これは、$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜に１族元素あるいは２族元素が添加されることで、結晶性が改善され、結晶中の欠陥が低減したためと考えられる。従って、$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜に微量の１族元素あるいは２族元素が添加されることで、$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜が太陽電池の光吸収層として更に好適なものになると判断される。

【００７７】

［太陽電池の作製例１］

ソーダライムガラス製の基板１１を用意した。この基板１１上に超音波ミスト法によりＩＴＯを堆積させることで、厚み０．５μｍの透明電極１２を形成した。

【００７８】

続いて、透明電極１２の上にTiO_2からなる厚み０．１μｍの窓層１３をスパッタ法で形成した。このスパッタ法において、ターゲットとしてTiO_2焼結体を用い、スパッタ装置内の雰囲気をＡｒ雰囲気とし、印加電力をＲＦ４００Ｗとした。

【００７９】

続いて、窓層１３の上にIn_2S_3からなる厚み約０．１μｍのバッファ層１４をスプレー塗布熱分解法で形成した。このスプレー塗布熱分解法において、３００℃まで加熱した窓層１３の上に$InCl_3$濃度２ｍｍｏｌ／Ｌ、チオ尿素濃度６ｍｍｏｌ／Ｌの水溶液を噴霧した。

【００８０】

続いて、バッファ層１４の上に$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜からなる厚み１μｍの光吸収層１５を、作製例１及び２の場合と同じ手法で形成した。この$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜中のＺｎ／（Ｃｕ＋Ｉｎ＋Ｚｎ）のモル比は０．３とし、Ｃｕ／Ｉｎのモル比は１．１～１．４の範囲で変化させた。この光吸収層１５と同じ方法でガラス板上に作製した$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜の構成元素のモル比を誘導結合プラズマ法及び波長分散蛍光Ｘ線測定法により評価した結果を、下記表４に示す。

【００８１】

【表４】

試料No.	モル比				Cu/In比
	Cu	Zn	In	S	
31	1.1	0.9	1	3.05	1.1
32	1.2	0.94	1	3.04	1.2
33	1.05	0.96	1	3.09	1.25
34	1.05	1.03	1	3.23	1.4

続いて、光吸収層１５の上にＡｕからなる厚み約０．２μｍの裏面電極１７を蒸着法により形成した。

【００８２】

これにより、図１に示す構成を有する太陽電池１０を得た。

【００８３】

また、Ｚｎを含まない$CuInS_2$膜からなる光吸収層１５を備えること以外は上記と同じ構成を有する太陽電池も作製した。$CuInS_2$膜の形成にあたっては、$CuCl_2$の濃度２ｍｍｏｌ／ｌ、$InCl_3$の濃度２ｍｍｏｌ／Ｌ、チオ尿素の濃度１０ｍｍｏｌ／Ｌの水溶液を用い、スプレー塗布熱分解法を適用した。

【００８４】

これらの太陽電池１０における光吸収層１５の光透過特性を調査することによりこの光吸収層１５の光吸収係数を求め、この光吸収係数から光吸収層１５のバンドギャップの値を算出した。その結果、$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜からなり且つＺｎ／（Ｃｕ＋Ｉｎ＋Ｚｎ）のモル比が０．３である場合には光吸収層１５のバンドギャップは１．７５ｅＶであり、$CuInS_2$膜からなる光吸収層１５のバンドギャップは１．４５ｅＶであった。

【００８５】

これらの太陽電池１０の基板１１へ向けて疑似太陽光（１ｋＷ／m^2、エアマス１．５）を照射し、このときの太陽電池１０の電流－電圧特性を測定し、これに基づいて太陽電池１０の変換効率を導出した。図６はこの結果に基づいて作成されたグラフであり、このグラフには$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜のＣｕ／Ｉｎのモル比と、太陽電池１０の変換効率との関係が示されている。この図６によると、$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜のＣｕ／Ｉｎのモル比の増加に伴って太陽電池１０の変換効率が向上することが確認される。

【００８６】

また、これらの太陽電池１０のシリーズ抵抗を測定した。図７はこの結果に基づいて作成されたグラフであり、このグラフには$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜のＣｕ／Ｉｎのモル比と、太陽電池１０のシリーズ抵抗との関係が示されている。この図７によると、$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜のＣｕ／Ｉｎのモル比の増加に伴ってシリーズ抵抗が低下することが確認される。

【００８７】

これらの結果に基づくと、$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜のＣｕ／Ｉｎのモル比が増加する

と$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜の抵抗率が低下すると共にキャリア濃度が増加し、これにより太陽電池１０のシリーズ抵抗が低下して曲線因子が向上し、これにより太陽電池１０の変換効率が向上したものと推察される。

【００８８】

また、図６によれば、太陽電池１０が$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜をからなる光吸収層を備える場合、$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜のＣｕ／Ｉｎのモル比が１．４では太陽電池１０の変換効率は４．１％であった。これに対して、$CuInS_2$膜からなる光吸収層を備える太陽電池１０の変換効率は３．８％であった。一般的には太陽電池１０の光吸収層のバンドギャップが１．４ｅＶ以上になるとバンドギャップが拡大するにつれて太陽電池の変換効率は低下するが、本実施例では$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜のバンドギャップが拡大しても、太陽電池１０の変換効率は向上した。これは、Ｃｕ／Ｉｎのモル比の制御により$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜の抵抗率の制御が可能であることによる。

【００８９】

以上のことから、$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜は太陽電池１０における光吸収層として好適である。更に$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜のバンドギャップの拡大が可能であることから、$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜からなる光吸収層を備える太陽電池１０は、太陽光中の短波長光を効率的に吸収してエネルギーに変換することが可能となる。更に、$Cu_xZn_yIn_zS_w$膜が多接合太陽電池のトップセルにおける光吸収層に適用されることで、短波長光の変換効率が高い高効率の多接合太陽電池が構成され得る。

【００９０】

［太陽電池の作製例２］

ソーダライム製の基板２１を用意した。この基板２１上にスパッタ法によりＭｏを堆積させて、厚み約０．４μｍの第一の電極２２を形成した。このＭｏのスパッタにあたっては、ターゲットとしてＭｏを用い、スパッタ装置内の雰囲気をＡｒ雰囲気とし、印加電力をＤＣ１ｋＷとした。

【００９１】

続いて第一の電極２２の上に、$Cu_xZn_y(In,Ga)_zSe_w$膜からなる厚み２μｍの光吸収層２３を蒸着法により形成した。この光吸収層２３の形成にあたっては、まずＣｕ、Ｚｎ、Ｉｎ、Ｇａ、Ｓｅの各蒸発源からの蒸着レートを制御して、これらを最高基板温度５５０℃で第一の電極２２上に堆積させた。蒸着レートは、$Cu_xZn_y(In,Ga)_zSe_w$膜中のＺｎ／（Ｃｕ＋Ｉｎ＋Ｇａ＋Ｚｎ）のモル比が０．２５、Ｇａ／（Ｉｎ＋Ｇａ）のモル比が０．１５、Ｃｕ／（Ｉｎ＋Ｇａ）のモル比が１．１となるように制御した。この光吸収層２３の光透過特性を調査することによりこの光吸収層２３の光吸収係数を求め、更にこの光吸収係数から光吸収層２３のバンドギャップの値を算出したところ、その値は１．３５ｅＶであった。

【００９２】

次に、光吸収層２３の上に化学析出法により厚み８０ｎｍのＣｄＳ膜を形成した。ＣｄＳ膜の形成にあたっては、硝酸カドミウムとチオ尿素とアンモニアとを含有する水溶液を約８０℃の温度まで温め、この水溶液に光吸収層２３を浸漬した。続いて、ＣｄＳ膜の上にスパッタ法で厚み０．１μｍのＺｎＯ膜をスパッタ法で形成した。ＺｎＯ膜の形成にあたっては、ターゲットとしてＺｎＯ焼結体を用い、スパッタ装置内の雰囲気をＡｒ雰囲気とし、印加電力をＲＦ５００Ｗとした。これにより、ＣｄＳ膜とＺｎＯ膜からなる窓層２４を形成した。

【００９３】

次に、窓層２４の上にＺｎＯ：Ａｌ膜からなる厚み１μｍの透明な第二の電極２５をスパッタ法により形成した。ＺｎＯ：Ａｌ膜の形成にあたっては、ターゲットとしてAl_2O_3を２ｗｔ％含有したＺｎＯ焼結体を用い、スパッタ装置内の雰囲気を酸素を２容積％含むＡｒ雰囲気とし、印加電力をＤＣ１ｋＷとした。

【００９４】

これにより、図２に示す構成を有する太陽電池１０を得た。

【００９５】
また、Ｚｎを含まないＣｕ（Ｉｎ，Ｇａ）Ｓｅ$_2$膜からなる光吸収層２３を備えること以外は上記と同じ構成を有する太陽電池も作製した。Ｃｕ（Ｉｎ，Ｇａ）Ｓｅ$_2$膜は、Ｃｕ$_x$Ｚｎ$_y$（Ｉｎ，Ｇａ）$_z$Ｓｅ$_w$膜を形成する場合と同様の蒸着法により形成した。Ｃｕ（Ｉｎ，Ｇａ）Ｓｅ$_2$膜のバンドギャップをＣｕ$_x$Ｚｎ$_y$（Ｉｎ，Ｇａ）$_z$Ｓｅ$_w$膜と一致させるため、Ｃｕ（Ｉｎ，Ｇａ）Ｓｅ$_2$膜中のＧａ／（Ｉｎ＋Ｇａ）のモル比を０．６とした。更に、Ｃｕ（Ｉｎ，Ｇａ）Ｓｅ$_2$膜中のＣｕ／（Ｉｎ＋Ｇａ）のモル比を０．９とした。
【００９６】
これらの太陽電池２０へ向けて疑似太陽光（１ｋＷ／ｍ^2、エアマス１．５）を照射し、このときの太陽電池２０の電流－電圧特性を測定し、これに基づいて太陽電池２０の変換効率を導出した。その結果、Ｃｕ（Ｉｎ，Ｇａ）Ｓｅ$_2$膜を備える太陽電池の変換効率が１０．１％であったのに対し、Ｃｕ$_x$Ｚｎ$_y$（Ｉｎ，Ｇａ）$_z$Ｓｅ$_w$膜を備える太陽電池の変換効率は１２．２％であり、後者の方が変換効率が高くなった。
【００９７】
更に、これらの太陽電池２０の開放電圧及び曲線因子を測定したところ、Ｃｕ$_x$Ｚｎ$_y$（Ｉｎ，Ｇａ）$_z$Ｓｅ$_w$膜を備える太陽電池の方が開放電圧及び曲線因子の値が大きかった。これは、金属の同時蒸着により光吸収層を形成する際、Ｃｕ／（Ｉｎ＋Ｇａ）のモル比が１より大きいと結晶成長が促進されて欠陥が低減したこと、並びにＺｎを含有しないＣｕ（Ｉｎ，Ｇａ）Ｓｅ$_2$膜中のＣｕ／（Ｉｎ＋Ｇａ）のモル比が１より大きいと過剰なＣｕとＳｅが結合して低抵抗なＣｕとＳｅとの化合物が析出し、ｎ型の半導体特性を有する窓層２４と光吸収層とのｐｎ接合が形成できなくなるのに対して、１２族元素であるＺｎを含有するＣｕ$_x$Ｚｎ$_y$（Ｉｎ，Ｇａ）$_z$Ｓｅ$_w$膜ではＣｕとＳｅとの化合物の析出が抑制されたことによると、考えられる。
【００９８】
以上の結果から、Ｃｕ$_x$Ｚｎ$_y$（Ｉｎ，Ｇａ）$_z$Ｓｅ$_w$膜からなる光吸収層を備えることが、太陽電池の変換効率向上に有効であると判断される。
【００９９】
なお、Ｃｕ$_x$Ｚｎ$_y$（Ｉｎ，Ｇａ）$_z$Ｓｅ$_w$膜からなる光吸収層において、ＧａをＡｌに置換した場合にも、Ｃｕ$_x$Ｚｎ$_y$（Ｉｎ，Ｇａ）$_z$Ｓｅ$_w$膜からなる光吸収層を備える場合と同様の優れた特性を有する太陽電池が得られた。これは、ＧａをＡｌに置換しても、半導体膜の結晶構造と電気特性に変化がないためである。
【０１００】
また、Ｃｕ$_x$Ｚｎ$_y$（Ｉｎ，Ｇａ）$_z$Ｓｅ$_w$膜からなる光吸収層において、１１族元素であるＣｕの一部をＡｇに置換した場合にも、Ｃｕ$_x$Ｚｎ$_y$（Ｉｎ，Ｇａ）$_z$Ｓｅ$_w$膜からなる光吸収層を備える場合と同様の優れた特性を有する太陽電池が得られた。これは、Ｃｕの一部をＡｇに置換しても、半導体膜の結晶構造と電気特性に変化がないためである。
【０１０１】
また、Ｃｕ$_x$Ｚｎ$_y$（Ｉｎ，Ｇａ）$_z$Ｓｅ$_w$膜からなる光吸収層において、１２族元素であるＺｎをＣｄに置換した場合にも、Ｃｕ$_x$Ｚｎ$_y$（Ｉｎ，Ｇａ）$_z$Ｓｅ$_w$膜からなる光吸収層を備える場合と同様の優れた特性を有する太陽電池が得られた。これは、ＺｎをＣｄに置換しても、半導体膜の結晶構造と電気特性に変化がないためである。
【０１０２】
また、Ｃｕ$_x$Ｚｎ$_y$（Ｉｎ，Ｇａ）$_z$Ｓｅ$_w$膜からなる光吸収層において、１６族元素であるＳｅをＴｅに置換した場合にも、Ｃｕ$_x$Ｚｎ$_y$（Ｉｎ，Ｇａ）$_z$Ｓｅ$_w$膜からなる光吸収層を備える場合と同様の優れた特性を有する太陽電池が得られた。これは、ＳｅをＴｅに置換しても、半導体膜の結晶構造と電気特性に変化がないためである。
【０１０３】
更に、Ｃｕ$_x$Ｚｎ$_y$（Ｉｎ，Ｇａ）$_z$Ｓｅ$_w$膜からなる光吸収層を備える太陽電池に、

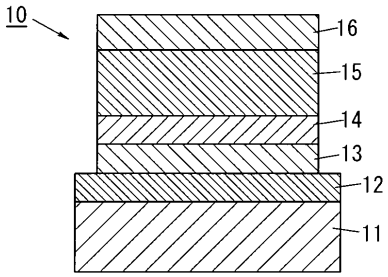
酸素を含む雰囲気で２００～４００℃の温度範囲で熱処理を施すと、太陽電池の変換効率が０．５～１．０％の範囲で増加することも確認された。これは、酸素が１６族元素であるＳｅが存在しない空孔を埋めることで、欠陥が低減したためと考えられる。これにより、１２族元素、１３族元素、及び１６族元素を含む光吸収層が更に酸素を含有することは、太陽電池の変換効率向上に有効であると判断される。

【符号の説明】

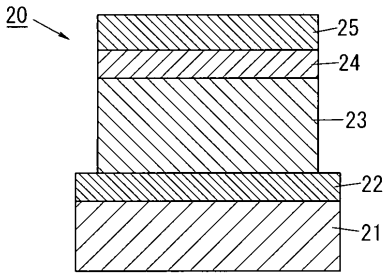
【０１０４】

１０　　太陽電池
１５　　光吸収層
２０　　太陽電池
２３　　光吸収層

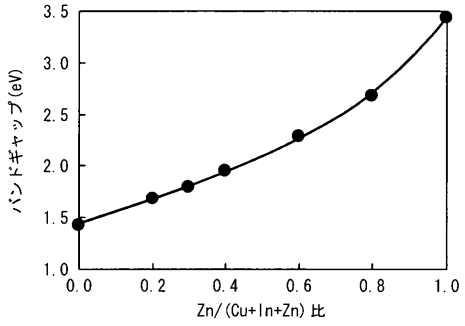
【図１】



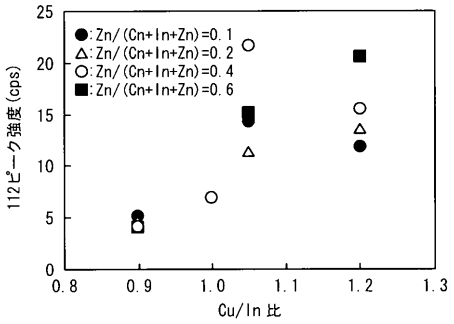
【図２】



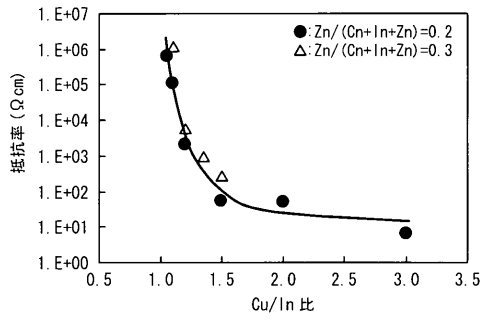
【図３】



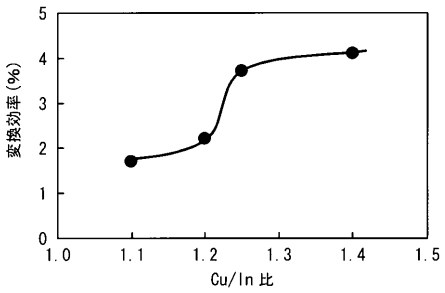
【図４】



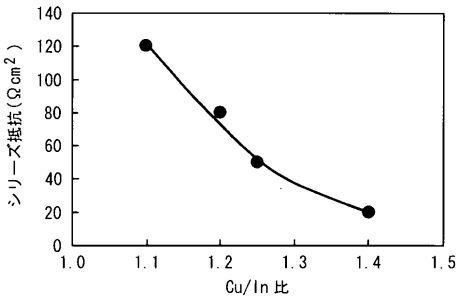
【図５】


●:Zn/(Cn+In+Zn)=0.2
△:Zn/(Cn+In+Zn)=0.3
抵抗率（Ωcm）
1.E+07
1.E+06
1.E+05
1.E+04
1.E+03
1.E+02
1.E+01
1.E+00
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
Cu/In比

【図６】


変換効率（%）
5
4
3
2
1
0
1.0
1.1
1.2
1.3
1.4
1.5
Cu/In比

【図７】


シリーズ抵抗（Ωcm2）
140
120
100
80
60
40
20
0
1.0
1.1
1.2
1.3
1.4
1.5
Cu/In比

フロントページの続き

(72)発明者　山本　輝明
大阪府門真市大字門真１０４８番地　パナソニック電工株式会社内

審査官　濱田　聖司

(56)参考文献　国際公開第２００９／０９４１６０（WO，Ａ２）
V.F.Gremenok, "Investigation of CuInZnSe2 thin films for solar cell applications", Thin Solid Films, Volume 487, Issues 1-2, 1 September 2005, Pages 193-198

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｌ　３１／００－３１／２０