

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4885237号
(P4885237)

(45) 発行日 平成24年2月29日 (2012. 2. 29)

(24) 登録日 平成23年12月16日 (2011. 12. 16)

(51) Int. Cl. F I
H O 1 L 31/04 (2006. 01) H O 1 L 31/04 E

請求項の数 18 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2008-548961 (P2008-548961)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成18年12月18日 (2006. 12. 18)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2009-522794 (P2009-522794A)		ア
(43) 公表日	平成21年6月11日 (2009. 6. 11)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/EP2006/069808		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02007/077114		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成19年7月12日 (2007. 7. 12)	(74) 代理人	100100354
審査請求日	平成21年11月26日 (2009. 11. 26)		弁理士 江藤 聡明
(31) 優先権主張番号	06100036.0	(72) 発明者	シュテルツェル, ハンス-ヨーゼフ
(32) 優先日	平成18年1月3日 (2006. 1. 3)		ドイツ、67125、ダンシュタット-シャウエルンハイム、ヴァスガウリング、3
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	審査官	岡田 吉美
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 光起電活性半導体材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

テルル化亜鉛の結晶格子を含む光起電活性半導体材料であって、
テルル化亜鉛の結晶格子における $ZnTe$ が、
0. 01 ~ 10 モル% の $CoTe$ 、
0 ~ 10 モル% の Cu_2Te 、 Cu_3Te 又は $CuTe$ 及び
0 ~ 30 モル% の少なくとも 1 種の、 $MgTe$ 及び $MnTe$ からなる群から選択される化合物で置換され、且つ
 Te が、
0. 1 ~ 30 モル% の酸素で置換されている、ことを特徴とする光起電活性半導体材料

10

【請求項 2】

テルル化亜鉛の結晶格子における Te が、0 ~ 10 モル% の少なくとも 1 種の、 N 及び P からなる群から選択される単体で置換されている請求項 1 に記載の光起電活性半導体材料。

【請求項 3】

テルル化亜鉛の結晶格子を含む光起電活性半導体材料を含む光電池であって、
テルル化亜鉛の結晶格子における $ZnTe$ が、
0. 01 ~ 10 モル% の $CoTe$ 、
0 ~ 10 モル% の Cu_2Te 、 Cu_3Te 又は $CuTe$ 及び

20

0～30モル%の少なくとも1種の、MgTe及びMnTeからなる群から選択される化合物で置換され、且つ

Teが、

0.1～30モル%の酸素で置換され、

更に、テルルと共に金属テルル化物を形成する、リアコンタクト材料からなるリアコンタクトを含むことを特徴とする光電池。

【請求項4】

リアコンタクト材料は、少なくとも1種の、Cu、Ag、Zn、Cr、Mo、W、Co及びNiからなる群から選択される単体を含む請求項3に記載の光電池。

【請求項5】

テルル化亜鉛の結晶格子におけるTeが、0～10モル%の少なくとも1種の、N及びPからなる群から選択される単体で置換されている請求項3に記載の光電池。

【請求項6】

光起電活性半導体材料からなる少なくとも1層のp-伝導性吸収層を含み、且つ該吸収層が、リアコンタクト材料に配置されている請求項3に記載の光電池。

【請求項7】

酸化インジウムスズ、フッ素ドーパ処理酸化スズ、アンチモンドープ処理酸化亜鉛、ガリウムドーパ処理酸化亜鉛及びアルミニウムドーパ処理酸化亜鉛からなる群から選択される少なくとも1種の半導体材料を含むn-伝導性透明層を含む請求項3に記載の光電池。

【請求項8】

光起電活性半導体材料からなる少なくとも1層のp-伝導性吸収層と、少なくとも1層のn-伝導性層と、電気伝導性材料が被覆されたガラスのシート、可撓性の金属箔又は可撓性の金属シートである基板と、を含む請求項3に記載の光電池。

【請求項9】

テルルと共に金属テルル化物を形成する、材料からなる光起電活性半導体材料の層を、スパッタリング、電気化学析出及び無電解析出、物理蒸着法、化学蒸着法並びにレーザーアブレーション法からなる群から選択される少なくとも1種の析出法によって製造する請求項1又は2に記載の光起電活性半導体材料或いは請求項3～8のいずれか1項に記載の光電池の製造方法。

【請求項10】

光起電活性半導体材料による層の製造を、半導体材料の結晶格子におけるテルルを酸素で置換するために、酸素含有雰囲気下で行う請求項9に記載の方法。

【請求項11】

ZnTeが、

0.01～10モル%のCoTe、

0～10モル%のCu₂Te、Cu₃Te又はCuTe及び

0～30モル%の少なくとも1種の、MgTe及びMnTeからなる群から選択される化合物で置換されたテルル化亜鉛の結晶格子を含む光起電活性半導体材料を含むスパッタリングターゲットがスパッタリングに使用される請求項9に記載の方法。

【請求項12】

酸素を、酸素含有雰囲気下でのスパッタリングによって光起電活性半導体材料の層に導入する請求項9に記載の方法。

【請求項13】

窒素又はリンを、窒素-、アンモニア-又はホスフィン含有スパッタリング雰囲気下での反応性スパッタリングによって光起電活性半導体材料の層に導入する請求項9に記載の方法。

【請求項14】

銅を、銅ターゲットと光起電活性半導体材料を含むターゲットとの共スパッタリングによって光起電活性半導体材料の層に導入する請求項9に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 15】

0. 1～20 μm の厚さを有する半導体材料の層を製造する請求項9に記載の方法。

【請求項 16】

ZnTeが、

0. 01～10モル%のCoTe、

0～10モル%のCu₂Te、Cu₃Te又はCuTe及び

0～30モル%の少なくとも1種の、MgTe及びMnTeからなる群から選択される化合物で置換されたテルル化亜鉛の結晶格子を含むスパッタリングターゲットを、以下の工程：

a) Zn、Te及びCo、適宜Cuを、真空溶融石英管において800～1300℃の条件下で1～100時間に亘って反応させて材料を得、 10

b) 酸素及び水を実質的に排除しつつ冷却した後に材料を摩砕して、1～30 μm の粒径を有する粉末を得、そして

c) 粉末を、300～1200℃の温度、5～500MPaの圧力の条件下、0. 2～10時間の加圧時間でホットプレスして、スパッタリングターゲットを得る、ことによって製造する請求項9に記載の方法。

【請求項 17】

テルル化亜鉛の結晶格子におけるZnTeを、0. 01～10モル%のCoTe、0～10モル%のCu₂Te、Cu₃Te又はCuTe及び0～30モル%の少なくとも1種の、MgTe及びMnTeからなる群から選択される化合物で置換したテルル化亜鉛の結晶格子を含む半導体材料の層を製造する工程と、 20

層を、室温～400℃の温度で0. 01～10⁵Paの酸素分圧の条件下、0. 1～100分間に亘って保持して、半導体材料の結晶格子におけるテルルを0. 1～30モル%の酸素に置換する工程と、

を含む請求項9に記載の方法。

【請求項 18】

光起電活性半導体材料の層は、半導体材料の結晶格子におけるテルルの酸素による置換が、不活性雰囲気下、250～350℃の温度で0. 1～10分間に亘って生じる反応条件に続いて、テルルと共に金属テルル化物を形成する半導体材料におけるテルルを拡散させる条件下で保持される請求項9に記載の方法。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光電池及び光電池に含まれる光起電活性半導体材料に関する。

【背景技術】

【0002】

光起電活性材料は、光を電気エネルギーに変換する半導体である。基本原理は、以前から知られており、工業的に利用されている。工業的に使用される太陽電池の殆どは、結晶ケイ素（単結晶又は多結晶）を基礎としている。p-伝導性ケイ素とn-伝導性ケイ素との間の境界層において、入射光子が、半導体の電子を励起することにより、電子が価電子帯から伝導帯に上げられる。 40

【0003】

価電子帯と伝導帯の間のエネルギー差による大きさは、太陽電池の可能な最大効率を制限する。ケイ素の場合、最大効率は、太陽光での照射に対して約30%である。他方で、実際には約15%の効率を達成する。なぜなら、電荷担体の一部が、種々の方法によって再結合することにより、利用することが不可能だからである。

【0004】

DE10223744A1は、代わりの光起電活性材料及びその材料を含む光電池を開示し、これは、効率を殆ど低減しない損失機構を示す。

【0005】

約 1. 1 e V のエネルギー差にて、ケイ素は、実用向きの極めて良好な価値を有している。エネルギー差の寸法の低減により、電荷担体を伝導帯に対して更に移動させ、且つ槽電圧は低くなる。これに対応して、エネルギー差を大きくすると、槽電圧は高くなるものの、殆どの光子は、励起されないもので、より低い有効電流が使用可能である。

【0006】

多層セルにおいて種々のエネルギー差を有する半導体の配列等の多くの配列が、高い効率を達成するために提案されてきた。しかしながら、これらの配列は、複雑な構造であることから、経済的に実現化するのが極めて困難である。

【0007】

新たな考えでは、エネルギー差の範囲内で中間レベルを生成することを含む（アップコンバージョン（up-conversion））。かかる考えは、例えば、Proceedings of the 14th Workshop on Quantum Solar Energy Conversion-Quantasol 2002, March 17-23, 2002, Rauris, Salzburg, Austria, "Improving solar cells efficiencies by the up-conversion", TI. Trupke, M.A. Green, P. Wuerfel又は"Increasing the Efficiency of Ideal Solar Cell by Photon Induced Transitions at intermediate Levels", A. Luque and A. Marti, Phys. Rev. Letters, Vol. 78, No. 26, June 1997, 5014-5017頁に記載されている。1. 995 e V のバンドギャップ及び 0. 713 e V の中間レベルのエネルギーにより、最大効率は、63. 17% であると計算される。

【0008】

かかる中間レベルは、例えば、組成物 $Cd_{1-y}Mn_yO_xTe_{1-x}$ 又は $Zn_{1-x}Mn_xO_yTe_{1-y}$ において分光器によって確認された。これは、"Band anticrossing in group II-VI highly mismatched alloys: $Cd_{1-y}Mn_yO_xTe_{1-x}$ quaternaries synthesized by O ion implantation", W. Walukiewicz 等著., Appl. Phys. Letters, Vol 80, No. 9, March 2002, 1571-1573頁及び "Synthesis and optical properties of II-VI highly mismatched alloys", W. Walukiewicz 等著., Appl. Phys. Vol 95, No. 11, June 2004, 6232-6238頁に記載されている。これらの研究において、バンドギャップにおける望ましい中間エネルギーレベルは、アニオン格子におけるテルルアニオンの一部を、著しく高い電気陰性酸素イオンで置換することによって上昇される。この場合、テルルは、薄膜でのイオン注入によって酸素に置換された。かかる種類の物質における重大な課題は、半導体における酸素の溶解性が極端に低いことである。Appl. Phys. Letters, Vol 80での上述した公表において、 $10^{17} O / cm^3$ の値が得られる。これにより、例えば、化合物 $Zn_{1-x}Mn_xTe_{1-y}O_y$ （但し、y が 0. 0001 より大きい。）は、熱力学的に不安定となる。

【0009】

従って、対応の特許出願 WO 2005 / 055285 A2 では、 O^+ イオンで薄膜層に対して衝撃を与え、次に、酸素を約 38 ns 内のパルス KrF レーザーで溶融して、結晶格子における酸素を“固定する”ことを提案している（パルスレーザー溶融）。そこに、組成物 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}Te$ のテルル化合物が、3. 3 At-% の O^+ で埋め込まれる。これにより得られる材料は、350℃以下で熱安定性である。

【0010】

しかしながら、WO 2005 / 055285 A2（特許文献2）は、 O^+ イオンを埋め込む化学的な方法を示していない。下式：

【0011】

【化1】



によると、（プラスの） Te^- イオンが放出されるが、これは、化学的な観点から、殆ど不可能である。テルルが放出されるのかどうか、そしてどこにテルルが残るのかについて

10

20

30

40

50

示されていない。酸素の埋め込みは、Mn－濃度によって促進されることから、ZnTeの一部がMnTeで置換されることが単に示されているだけである。実施する場合、かかる教示は、不完全であり、たとえあったとしても、中間バンドを有するより効率的な光電池に殆ど至っていない。

【0012】

【特許文献1】DE10223744A1

【特許文献2】WO2005/055285A2

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

10

従って、本発明の目的は、光起電活性半導体材料を、高い効率及び高い性能を有する光電池に提供することにある。本発明の他の目的は、特に、エネルギー差において中間レベルを含む他の熱力学的に安定な光起電活性半導体材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

上記の目的は、テルル化亜鉛の結晶格子を含む光起電活性半導体材料であって、テルル化亜鉛の結晶格子におけるZnTeを、0.01～10モル%、好ましくは0.1～10モル%、特に好ましくは0.03～5モル%、更に好ましくは0.5～3モル%のCoTeで置換し、これにより、テルル化亜鉛格子において、Teを0.01～30モル%、好ましくは0.5～10モル%の酸素で置換することを特徴とする光起電活性半導体材料により本発明によって達成される。

20

【0015】

極めて驚くべきことに、テルル化コバルトを含む場合、酸素を、テルル化亜鉛格子に統合することが可能であることが見出された。これにより、テルル化亜鉛におけるコバルトの量は、0.01～10At-%であるのが好ましく、0.5～3At-%であるのが更に好ましい。対応量のコバルトを有するテルル化亜鉛は、分子酸素を組み込み、これにより、単体のテルルが、下式(I)：

【0016】

【化2】

30



により放出される。

【0017】

これにより、酸化亜鉛は形成されない。

【0018】

かかる反応は、テルルと共に金属テルル化物を形成する材料の金属層によって促進され、これにより、半導体材料は、金属層の材料が、酸素での置換時に半導体材料に放出されるテルル化物と一緒にテルル化物を形成するように接触状態となる。例えば、金属層は、光電池の金属製リアコンタクトであっても良く、これにより、リアコンタクトの金属は、放出されるテルルと一緒に、中間層においてテルル化物を形成する。金属層、特にリアコンタクトにおける金属として、Ag、Zn、Mo、W、Cr、Cu、Co、又はNiが特に好ましい。更に好ましくは、亜鉛を含む金属層を使用する。

40

【0019】

光電池のリアコンタクトにおけるかかる追加機能を考慮し、これにより形成されるテルル化物は、高い電気伝導率を提供して（金属又はp－伝導性）、セル抵抗を実質的に増大させないことが重要である。金属境界層での反応により製造される濃度勾配によると、テルルは、半導体材料に対して、リアコンタクトの方向に拡散する。これは、単体のテルルが、光電池を使用不可能にするであろう0.2eVの低いバンドギャップに起因して特に

50

全ての入射光線を吸収することから必要とされる。

【0020】

テルルのドレーンを形成するための金属層の性質によると、金属層、特にリアコンタクトの種類は、テルル化亜鉛格子における酸素の統合に重要である。金属層（例、リアコンタクト）の金属の反応性が高ければ高いほど、所定の析出温度又は酸化温度条件下での単体のテルルに対して、更に酸素を、テルル化亜鉛格子に統合する。このようにして、金属層（リアコンタクト）の種類は、バンドギャップにおいて中間バンドの形成及び配置を決定する。

【0021】

式（I）による反応が提供される好ましい温度は、以下の通りである。好ましい温度は、室温～400℃以下の範囲であり、250～350℃の範囲であるのが特に好ましい。酸素分圧は、0.001～10⁵Paの範囲であっても良い。従って、例えば10⁵Paの空気を使用することが可能である。反応時間は、0.1～100分であるのが好ましく、1～20分であるのが更に好ましい。

10

【0022】

本発明の一の実施形態によると、本発明の光起電活性半導体材料の結晶格子におけるテルル化亜鉛のZnTeは、0～30モル%の少なくとも1種の、MgTe及びMnTeからなる群から選択される化合物で置換される。

【0023】

本発明の場合、かかる群から選択される少なくとも1種の化合物においてx～yモル%（例、x=0及びy=10を有する）の形成、すなわち、かかる群の2種以上の化合物においてx～yモル%の各々の化合物を含むことが可能である。

20

【0024】

マグネシウム及び／又はマンガンをZnTe格子に統合することによって、帯域幅全体が拡大される。拡大は、それぞれ、約0.1eV/10モル%のMgTe、約0.043eV/10モル%のMnTeである。ZnTeの帯域幅は、約2.25eVの値を有する。50モル%をMgTe又はMnTeで置換したテルル化亜鉛半導体により、それぞれ約2.8eV又は約2.47eVのバンドギャップの幅が提供される。本発明の半導体材料の場合、マグネシウム又はマンガンによるバンドギャップの拡大が可能である。しかしながら、本発明の光起電活性半導体材料は、バンドギャップの拡大無しが好ましい（0モル%のZnTeをMgTe及びMnTeで置換）。

30

【0025】

本発明の好ましい実施形態によると、光起電活性半導体材料のテルル化亜鉛格子におけるZnTeを、0～10モル%、好ましくは0.5～10モル%のCu₂Te、Cu₃Te又はCuTeで置換する。本発明の更に好ましい実施形態によると、光起電活性半導体材料のテルル化亜鉛結晶格子におけるTeを、0～10モル%、好ましくは0.5～10モル%のN及び／又はPで置換する。テルル化亜鉛の電気伝導率は、銅、リン、又は窒素でのドーピングによって増大される。これについても、本発明の光起電活性半導体材料に利用する。電気伝導率の増大は、光起電活性半導体材料を光電池に使用する場合に有効である。

40

【0026】

更に、本発明は、テルル化亜鉛の結晶格子を有する半導体材料であって、
 テルル化亜鉛格子におけるZnTeを、
 ・0.01～10モル%のCoTe、
 ・0～10モル%のCu₂Te、Cu₃Te又はCuTe及び
 ・0～30モル%の少なくとも1種の、MgTe及びMnTeからなる群から選択される化合物で置換することを特徴とする半導体材料に関する。

【0027】

かかる半導体材料において、テルルは、本発明の光起電活性半導体材料を製造する場合、0～30モル%の酸素で置換され得る。

50

【0028】

更に本発明は、本発明の光起電活性半導体材料を含む光電池に関する。好ましくは、光起電活性半導体材料を有する光電池が提供され、且つ光起電活性半導体材料は、テルル化亜鉛の結晶格子を含み、且つテルル化亜鉛格子におけるZnTeを、

・0.01～10モル%、好ましくは0.1～10モル%、更に好ましくは0.3～5モル%、特に好ましくは0.5～3モル%のCoTe、

・0～10モル%のCu₂Te、Cu₃Te又はCuTe及び

・0～30モル%の少なくとも1種の、MgTe及びMnTeからなる群から選択される化合物で置換し、且つTeを、

・0.1～30モル%、好ましくは0.5～10モル%の酸素で置換し、且つ

更に、光電池は、テルルと共に金属テルル化物を形成する、リアコンタクト材料によるリアコンタクトを含む。リアコンタクトの機能は、上述した通りである。

【0029】

本発明の光電池は、使用される本発明の光起電活性半導体材料が400℃以下にて安定であるという利点を有している。更に、本発明の光電池は、15%を超える高い効率を有する。なぜなら、中間レベルは、光起電活性半導体材料のエネルギー差にて生成されるからである。中間レベル無しに、エネルギー差の少なくともエネルギーを有する光子、電子又は電荷担体だけが、価電子帯から伝導帯に上がることが可能である。また、より高いエネルギーの光子は、効率に貢献し、且つバンドギャップに対する過剰のエネルギーは、熱として損失される。本発明で使用される半導体材料に存在し、部分的に占有され得る中間レベルの存在下で、更に光子が励起する一因となる場合がある。

【0030】

本発明の光電池は、本発明の光起電活性半導体材料によるp-伝導性吸収層を含む構造を有するのが好ましく、且つ吸収層は、リアコンタクトの材料に配置される。このようなp-伝導性半導体材料の吸収層は、ウインドとして、入射光線を実質的に吸収するn-伝導性接触層、好ましくは、酸化インジウムスズ、フッ素ドーブ処理酸化スズ、アンチモンドーブ処理酸化亜鉛、ガリウムドーブ処理酸化亜鉛、インジウムドーブ処理酸化亜鉛及びアルミニウムドーブ処理酸化亜鉛からなる群から選択される少なくとも1種の半導体材料を含むn-伝導性透明層と隣接する。入射光線により、p-伝導性半導体層にプラスの電荷とマイナスの電荷を生成する。正孔は、p-領域においてリアコンタクトに拡散する。本発明のp-伝導性吸収体とリアコンタクトとの間の境界において、これらは、リアコンタクトを出る電子と再結合する。電子は、n-伝導性ウインドウ層を通過してドレーンに拡散し、回路を通り、その後、リアコンタクトに拡散する。

【0031】

吸収層が配置されるリアコンタクトの材料は、Cu、Ag、Zn、Cr、Mo、W、Co及びNiからなる群から選択される少なくとも1種の単体を含むのが好ましく、Znを含むのが更に好ましい。特にアルミニウムドーブ処理酸化亜鉛において、ウインドウ層としてテルル化亜鉛が極めて好適であることが知られている ("Studies of sputtered ZnTe films as interlayer for the CdTe thin film solar cell", B. Spaeth, J. Fritsch, F. Saeuberlich, A. Klein, W. Jaegermann, Thin Solid Films 480-481 (2005) 204 to 207)。

【0032】

本発明の好ましい実施形態において、本発明の光電池は、中間バンドを有する光電池として提供され、且つ吸収体が、組成物Zn_{1-x-z}Co_xMn_zTe_{1-y}O_y (但し、x=0.001～0.05; z=0～0.4; y=0.0001～0.3、そしてMe=Mg、Mn及び/又はCuである。)に従って提供される。

【0033】

本発明の光電池の好ましい実施形態において、電気伝導性基板と、0.1～20μm、好ましくは0.1～10μm、特に好ましくは0.3～3μmの厚さを有する本発明の光起電活性半導体材料によるp-層と、0.1～20μm、好ましくは0.1～10μm、

10

20

30

40

50

特に好ましくは $0.3 \sim 3 \mu\text{m}$ の厚さを有する n -伝導性半導体材料による n -層と、を含む。基板は、電気伝導性材料で被覆されたガラスのシート、可撓性の金属箔又は可撓性の金属シートであるのが好ましい。可撓性の基板と、光起電活性の層と、の組み合わせにより、複雑でないことから、高価ではない支持を用いて、本発明の光電池を含むソーラーモジュールを設置する必要がない点において有利である。可撓性により、曲がりを可能にすることから、靱性で且つ曲げに抗する必要がある極めて簡単で且つ安価な支持構造を用いることが可能となる。好ましい可撓性基板として、本発明においては、ステンレススチール製のシートを使用することが可能である。

【0034】

更に本発明は、 ZnTe を、

・ $0.01 \sim 10$ モル%、好ましくは $0.1 \sim 10$ モル%、更に好ましくは $0.3 \sim 5$ モル%、最も好ましくは $0.5 \sim 3$ モル%の CoTe 、

・ $0 \sim 10$ モル%の Cu_2Te 、 Cu_3Te 又は CuTe 及び

・ $0 \sim 30$ モル%の少なくとも1種の、 MgTe 及び MnTe からなる群から選択される化合物で置換したテルル化亜鉛半導体材料を含むスパッタリングターゲットを提供する。

【0035】

スパッタリングターゲットは、本発明の光起電性半導体材料による半導体材料層をスパッタリングする場合に用いることが可能であり、且つ層における組成物は、スパッタリングターゲットに含まれる単体の種々の揮発性により、スパッタリングターゲットの組成物から誘導可能である。更に、他のスパッタリングターゲット、例えば銅からなる共スパッタリングターゲットを、本発明のスパッタリングターゲットを使用するスパッタリングにおいて使用すること可能であり、及び／又は他の単体を、反応性スパッタリングによってスパッタ層に導入することが可能である。

【0036】

更に本発明は、テルルと共に金属テルル化物を形成する、本発明の光起電活性半導体材料による層材料を、スパッタリング、電気化学析出、無電解析出、物理蒸着法（蒸発）、化学蒸着法並びにレーザーアブレーション法からなる群から選択される少なくとも1種の析出法によって材料の層に製造する本発明の光起電活性半導体材料或いは本発明の光電池の製造方法を提供する。一般に、当業者に知られている、光起電活性半導体材料を製造する各々の方法を使用することが可能である。

【0037】

好ましくは、光起電活性半導体材料の層は、半導体材料の結晶格子におけるテルルを、酸素含有雰囲気下において酸素で置換する本発明の方法に従って用いられる。

【0038】

これにより得られる光起電活性半導体材料の層は、 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.3 \sim 3 \mu\text{m}$ の厚さを有するのが好ましい。かかる層は、スパッタリング、電気化学析出、無電解析出、物理蒸着法、化学蒸着法及びレーザーアブレーション法からなる群から選択される少なくとも1種の析出法によって製造される。

【0039】

スパッタリングなる用語は、約 $10 \sim 10000$ 個の原子を含むクラスターを、電極として働くスパッタリングターゲットから加速イオンによって放出させ、そして放出された物質を基板に対して析出させることを称する。本発明の光起電活性半導体材料からなり、本発明の方法によって製造される層は、スパッタリングによって製造されるのが特に好ましい。なぜなら、スパッタ層は、高い品質を有するからである。しかしながら、亜鉛及びコバルト、そして適宜、 Mg 及び／又は Mn 及び／又は Cu を適当な基板に析出させ、次に、水素の存在下、 400°C 未満の温度条件下で Te 蒸気と反応させることも可能である。更に、 ZnTe を電気化学析出させて、層を製造し、次に、かかる層をコバルトでドーピングして、本発明の光起電活性半導体材料を製造することも可能である。

【0040】

テルル化亜鉛の合成中、コバルトを真空の溶融石英容器に導入するのが特に好ましい。

この場合、亜鉛、テルル及びコバルト又はチタンとコバルト、そして適宜、マグネシウム及び／又はマンガン及び／又は銅の混合物を溶融石英容器に導入し、溶融石英容器の空気を抜き、そして減圧下でフレイムシールする。その後、溶融石英容器を炉において最初に迅速に約400℃に加熱する。なぜなら、Zn及びTeの融点未満で反応が生じないからである。その後、温度を20～100℃/時の速度で800～1300℃、好ましくは1100～1200℃まで更にゆっくりと上昇させる。かかる温度条件下で、固体状態の微細構造が形成する。この場合に必要な時間は、1～100時間、好ましくは5～50時間である。その後、冷却する。溶融石英容器の内容物を、水分を排除しながら、0.1～1mmの粒径に粉碎し、その後、かかる粒子を、例えばボールミルにおいて細分して、1～30μm、好ましくは2～20μmの粒径とする。その後、これにより得られる粉末から、300～1200℃、好ましくは400～700℃で、5～500MPa、好ましくは20～200MPaの圧力の条件下でホットプレスすることによってスパッタリングターゲットを製造する。加圧時間は、0.2～10時間であり、1～3時間であるのが好ましい。

10

【0041】

本発明の方法の好ましい実施形態において、光起電活性半導体材料は、ZnTeを、

- ・ 0.01～10モル%、好ましくは0.1～10モル%、更に好ましくは0.3～5モル%、最も好ましくは0.5～3モル%のCoTe、
- ・ 0～10モル%のCu₂Te、Cu₃Te又はCuTe及び
- ・ 0～30モル%の少なくとも1種の、MgTe及びMnTeからなる群から選択される化合物で置換したテルル化亜鉛の結晶格子を含む光起電活性半導体材料を含むスパッタリングターゲットを使用するスパッタリングによって製造される。

20

【0042】

本発明の方法の他の好ましい実施形態において、窒素又はリンが、窒素一、アンモニア又はホスフィン含有スパッタリング雰囲気下での反応性スパッタリングによって光起電活性半導体材料の層に導入される。窒素又はリンの割合（本発明の光起電活性半導体材料の電気伝導率を増大させるため）は、スパッタリングパラメータによって決定される。特に好ましくは、窒素は、反応性スパッタリングによって光起電活性材料の層に導入される（R.G. Bohn等著：RF Sputtered films of Cu-doped and N-doped ZnTe, 1994, IEEE, 第1巻, 354-356頁）。

30

【0043】

本発明の方法の実施形態において、銅は、銅ターゲットと、本発明の光起電活性半導体材料を含むターゲットと、の共スパッタリングによって光起電活性半導体材料の層に導入される。例えば、0.5～10モル%の量が本発明の光起電活性半導体材料の電気伝導率を増大させることが可能である銅を、同時に行われる銅ターゲットの共スパッタリングとCordop処理ZnTeのスパッタリングとによって施すことが可能である。共スパッタリングの場合についても、銅の割合は、スパッタリングパラメータによって決定される。しかしながら、銅は、開始時にターゲット組成物に導入されても良い。この場合、スパッタリングターゲットにおける0.5～10モル%の亜鉛を銅で置換する。

【0044】

40

本発明の光起電活性半導体材料及び／又は本発明の光電池を製造する本発明の方法における好ましい実施形態において、ZnTeを、

- ・ 0.01～10モル%、好ましくは0.1～10モル%、更に好ましくは0.3～5モル%、最も好ましくは0.5～3モル%のCoTe、
- ・ 0～10モル%のCu₂Te、Cu₃Te又はCuTe及び
- ・ 0～30モル%の少なくとも1種の、MgTe及びMnTeからなる群から選択される化合物で置換したテルル化亜鉛の結晶格子を含むスパッタリングターゲットは、以下の工程：

a) Zn、Te及びCo、適宜、Mg及びMnからなる群から選択される少なくとも1個の単体、そして適宜Cuを、真空溶融石英管において800～1300℃、好ましくは

50

1100～1200℃の条件下で1～100時間、好ましくは5～50時間に亘って反応させて、材料を得て、

b) 酸素及び水を実質的に排除しつつ冷却した後に材料を摩砕して、1～30μm、好ましくは2～20μmの粒径を有する粉末を得て、そして

c) 粉末を、300～1200℃、好ましくは400～700℃の温度、5～500MPa、好ましくは20～200MPaの圧力の条件下、0.2～10時間、好ましくは1～3時間の加圧時間でホットプレスして、スパッタリングターゲットを得る、ことによって製造される。

【0045】

その後、このようにして製造されるスパッタリングターゲットを、本発明の光起電活性半導体材料を製造する場合、本発明の光起電活性半導体材料からなる層、又はTe層をOで置換した層のスパッタリングに使用して、かかる層を本発明の光電池における吸収層として使用することが可能となる。

【0046】

[G]

ZnTeを0.01～10モル%、好ましくは0.1～10モル%、更に好ましくは0.3～5モル%、最も好ましくは0.5～3モル%のCoTeで置換したテルル化亜鉛の結晶格子を有する半導体材料におけるTeのOによる置換は、本発明によって種々の方法で提供され得る。

【0047】

本発明の好ましい実施形態によると、ZnTeを、0.01～10モル%のCoTe、0～10モル%のCu₂Te、Cu₃Te又はCuTe及び0～30モル%の少なくとも1種の、MgTe及びMnTeからなる群から選択される化合物で置換したテルル化亜鉛の結晶格子を有する半導体材料の層を製造する。かかる層は、室温～400℃、好ましくは250～350℃の温度で0.01～10⁵Paの酸素分圧の条件下、0.1～100分間に亘って保持されて、半導体材料の結晶格子におけるテルルを0.1～30モル%の酸素に置換する。

【0048】

本発明の方法における他の実施形態によると、酸素は、酸素含有スパッタリング雰囲気下でのスパッタリングによって本発明の光起電活性半導体材料の層に導入される。

【0049】

半導体材料を加熱して、TeをOで置換するために、例えば、基板、リアコンタクト及び吸収体を含む配列を、空気中において、加熱面との熱接触によって、又は後ろ側から加熱することによって加熱するか、或いは、所望の温度条件下、例えばハロゲンランプを用いる熱放射によって配列を形成することが可能である。温度は、反応パラメータの温度、酸素分圧及び時間分の内で最も重大なパラメータである。温度は、室温～400℃の範囲、好ましくは250～350℃の範囲である。テルルを酸素で置換するのは、かかる温度条件下で迅速に行われる。持続時間は、基本的に、単体のテルルを、ZnTe層を通じて金属層、例えばリアコンタクトに拡散するのに必要である。これについても、不活性ガス、例えばアルゴン下での短い化学反応後に配列を加熱することによって形成され得る。このようにして、結局は、置換の度合いに関して望ましくない高さを抑制する。本発明の方法の実施形態によると、次に、光起電活性半導体材料の層は、反応条件下の後、半導体材料の結晶格子におけるテルルの酸素による置換が、不活性雰囲気下、250～350℃の温度で0.1～10分間に亘って生じて、テルルと共に金属テルル化物を形成する半導体材料におけるテルルを材料に拡散させるような条件下で提供される。

【0050】

しかしながら、例えば、少量の酸素をスパッタ雰囲気、通常は約1Paの圧力のアルゴンに、スパッタ法中に添加することによって半導体材料（吸収層）を既に施している最中に置換反応を達成することも可能である。添加される酸素の量は、アルゴンに対して、0.01～5%であるのが好ましく、更に好ましくは0.1～1%である。このような“反

10

20

30

40

50

応性スパッタ法”は、分離酸化 (separated oxidation) と比較して更に経済的である。なぜなら、1 処理工程が省略されるからである。通常、基板は、半導体材料を施す際に 200～350℃の温度に加熱されて、可能な限り結晶性である吸収層を析出させる。かかる温度は、置換反応に使用される。

【0051】

半導体層 (吸収層) を、当業者に知られている方法によって施すことが可能であり、そして酸素含有雰囲気曝した後にウインドウ層を施して、置換反応を形成することが可能である。これは極めて有効である。なぜなら、通常は酸化物であるウインドウ層は、酸素含有雰囲気中で施されて、ウインドウ層における酸素の損失を防ぐからである。

【0052】

本発明は、図を使用して例示される。

【0053】

図1は、本発明の光電池の実施形態に関する構造を示し、本発明の光起電活性半導体材料による吸収層を含む。

【0054】

図1における光電池は、多くの層を含み、例えばガラスから作製される基板1に配置される。図示の実施形態において、リア層2が基板1に配置される。かかるリアコンタクト2は、テルルと共に金属テルル化物を形成することが可能であるリアコンタクト材料を含む。例えば、リアコンタクト2は、モリブデンからなるリアコンタクトであり、亜鉛にて層状にされる。リアコンタクト2に対して、本発明の光起電活性半導体材料によるp-伝導性吸収層3が配置される。吸収層3における半導体材料のテルル化亜鉛結晶格子において、ZnTeを、0.01～10モル%のCoTeで置換し、そしてTeを、0.1～30モル%の酸素で置換する。p-伝導性吸収層3に対して、酸化インジウムスズ、フッ素ドーブ処理酸化スズ、アンチモンドーブ処理酸化亜鉛、ガリウムドーブ処理酸化亜鉛又はアルミニウムドーブ処理酸化亜鉛を含むn-伝導性透明層4が配置される。n-伝導性層4は、概略的に示される負荷5を介してリアコンタクト2に接続される。

【0055】

p-伝導性吸収層の製造の過程で、使用される半導体材料のテルル化亜鉛結晶格子におけるテルルを酸素で置換する。放出されたテルルは、吸収層3において、リアコンタクト2の方向に拡散する。リアコンタクト2の金属は、テルルと共に、中間層6においてテルル化物を形成する。このようにして、単体のテルルによる入射光線の吸収が防がれる。

【0056】

入射光子7により、フリーな電荷担体 (正孔対9) をp-n-接合8の領域に形成する。入射光子は、空間電荷領域において電界によって種々の方向に加速される。これにより生成される電流を、負荷5によって使用することが可能である。

【実施例】

【0057】

実施例は、組成物 $\text{Zn}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{Te}$ を用いて行われた。

【0058】

本実施例の場合、それぞれ99.99%より高い純度を有する単体を、溶融石英管に秤量し、残留水分を減圧下に加熱によって除去し、そして管を、減圧下でフレイムシールした。

【0059】

傾斜環状炉において、管を、室温から1200℃に60時間に亘って加熱し、その後、温度を1200℃にて10時間保持した。その後、炉のスイッチを切り、冷却した。

【0060】

冷却後、石英管を、アルゴン下に開放し、これにより得られたテルル化物を、瑪瑙乳鉢において、約1～5mmの断片に摩砕した。最終的に、摩砕された物質を、天体球体ミル (planet sphere mill) の摩砕ジャーに運んだ。粉末を、n-オクタンで撒き散らし、次に、20mmの直径を有する安定化二酸化ジルコニウムの摩砕ボールを加えた。摩砕球体

10

20

30

40

50

における体積割合は、約 60 %であった。摩砕ジャーをアルゴン下で密閉し、そしてバッチを 24 時間摩砕し、これにより、テルル化物を、2 ~ 30 μm の粒径に摩砕した。

【0061】

摩砕ボールを分離し、そしてn-オクタンを、180℃以下の温度条件下、アルゴン下にテルル化物の粉末から蒸留した。

【0062】

乾燥したテルル化物の粉末を、2 インチ（約 51 mm）の内径を有するホットプレスグラファイトマトリックスに運んだ。ピストンを取り付け、材料を600℃に加熱し、そして5000 ニュートン/ cm^2 の圧力を施した。冷却後、3 mmの厚さを有する灰色のディスクを得たが、これは、赤色の光沢を有していた。

10

【0063】

これにより得られたスパッタターゲットを、インジウムを用いて、銅によるスパッタ板に結合させて、実際のスパッタターゲットを形成した。

【0064】

種々のリアコンタクトを製造するために、約 1 μm の層厚を有する金属のCu、Ag、Zn、Cr、Mo、W、Co又はNiを、ガラス板にスパッタした。

【0065】

各リアコンタクトに対して、 $\text{Zn}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{Te}$ の組成物を有する層に、上述したように形成され、約 1 μm の層厚を有する層で、ターゲットを用いてスパッタした。

【0066】

20

テルルを酸素で置換する場合、上記で製造したような層構造のガラス後側を、空気中で5分間に亘って350℃に加熱された加熱プレートに配置し、そして表面温度を、赤外線放射温度計で制御した。約 20 秒後、約 320 ~ 330℃に到達した。

【0067】

リアコンタクトを有さない空試料を、同様に加工処理した。赤色の空試料は、その色を直ぐに黒色にほぼ変化し、そしてXRD分析において、単体のテルルを、ZnTeの他に検出した。

【0068】

バンドギャップの位置を、反射赤外分光法によって測定し、そして以下の値を得た：

【0069】

30

【表1】

リアコンタクト金属	中間バンドの位置(eV)	主要なバンドギャップ(eV)
Cu	1.6	2.2
Ag	1.5	2.3
Zn	1.4	2.3
Cr	1.8	2.3
Mo	1.6	2.3
W	1.6	2.3
Co	1.6	2.3

40

【図面の簡単な説明】

【0070】

【図1】本発明の光電池に関する構造を示している。

【符号の説明】

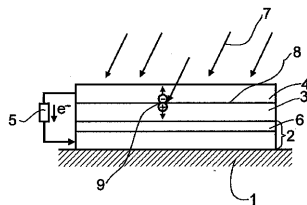
【0071】

1 基板

50

- 2 リアコンタクト
- 3 p-伝導性吸収層
- 4 n-伝導性層
- 5 負荷
- 6 中間層
- 7 光子
- 8 p-n-接合
- 9 正孔対

【図1】
FIG.1



フロントページの続き

(56)参考文献 特表2007-535129 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 31/04 - 31/078