



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 347 090**

(51) Int. Cl.:
H01L 31/055 (2006.01)
H01L 31/0216 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **07712459 .2**
(96) Fecha de presentación : **06.03.2007**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1999799**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **10.12.2008**

(54) Título: **Dispositivo para convertir energía de radiación electromagnética en energía eléctrica y procedimiento de fabricación de tal dispositivo.**

(30) Prioridad: **20.03.2006 NL 2000033**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.10.2010

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.10.2010

(73) Titular/es: **Technische Universiteit Eindhoven
Den Dolech 2
5612 AZ Eindhoven, NL**

(72) Inventor/es:
**Hintzen, Hubertus Theresia Jozef Maria y
Van de Sanden, Mauritius Cornelius Maria**

(74) Agente: **Carpintero López, Mario**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Dispositivo para convertir energía de radiación electromagnética en energía eléctrica y procedimiento de fabricación de tal dispositivo.

La invención se refiere a un dispositivo para convertir energía de radiación electromagnética en energía eléctrica, dispositivo que comprende al menos un elemento fotovoltaico con una superficie sensible a la radiación, en el cual una capa de cobertura de un material que comprende un compuesto de silicio, al cual se ha añadido una tierra rara, está presente en la superficie sensible a la radiación del elemento fotovoltaico. Tal dispositivo es conocido como una célula solar fotovoltaica y conforma una atractiva fuente de energía alternativa. La invención también se refiere a un procedimiento para fabricar tal dispositivo.

Tal dispositivo y procedimiento se conocen a partir del artículo "Efecto del Eu implantado con iones en la conversión de la célula solar amorfa de silicio", por D. Diaw, publicado en *Materiales de Energía Solar y Células Solares*, volumen 53, números 3-4, 10 de junio de 1998, págs. 379-383. Se describe en el mismo una célula solar amorfa de silicio, cuya superficie sensible a la radiación está cubierta por una capa de cobertura de un material que comprende dióxido de silicio. Se han añadido átomos de europio a la capa de cobertura de cristal de SiO_2 anti-reflejo, a fin de lograr una emisión en la misma de luz con una longitud de onda cercana a la máxima respuesta espectral de la célula. El europio se introduce en la capa de cobertura en forma de iones de Eu^+ por medio de la implantación de iones.

Una desventaja del dispositivo es que esta célula solar aún tiene una razón de conversión insuficiente. Además, la fabricación del dispositivo conocido es menos adecuada para la producción masiva.

Por consiguiente, es un objeto de la presente invención proporcionar un dispositivo de la clase mencionada en el párrafo inicial, que no tenga la desventaja anteriormente mencionada o, al menos, la tenga en un grado mucho menor, es decir, que tenga una razón de conversión relativamente alta, y que sea fácil de fabricar.

Según la invención, un dispositivo de la clase mencionada en el párrafo inicial, a este fin, está *caracterizado porque* el material de la capa de cobertura comprende un compuesto de silicio y nitrógeno. La invención se basa, primero y principalmente, en el reconocimiento de que un compuesto de silicio y nitrógeno es sumamente adecuado para su uso como un compuesto con una absorción y una emisión en la porción del espectro (solar) que son óptimas para células solares (de silicio). Además, la invención se basa en el reconocimiento de que tal compuesto también puede obtenerse inmediatamente en forma (poli) cristalina, lo que favorece la eficiencia de la absorción y la emisión, mejorando así la razón de conversión de la célula solar.

La invención también se basa en el reconocimiento de que los compuestos de silicio y nitrógeno tienen un índice refractivo superior al de los compuestos de silicio y oxígeno. De esta manera, el índice refractivo del SiO_2 de la capa de cobertura del dispositivo conocido es de aproximadamente 1,4, mientras que el índice refractivo, por ejemplo, de Si_3N_4 está entre 1,7 y 2. Estos valores están cerca de un valor óptimo para el silicio (con índice refractivo de aproximadamente

entre 3,4 y 4 en el dominio de longitud de onda de entre 0,5 a 1 micrómetro). Esto significa que es posible, con una capa de Si_3N_4 en silicio, obtener esencialmente tanto la extinción de fase como la extinción de amplitud para una longitud de onda dada de la radiación electromagnética. Esto hace posible una mejora adicional de la razón de conversión de la célula solar si ésta última se dota de una capa de cobertura según la invención, que forme tanto una capa de conversión espectral para una parte del espectro (solar) como una capa anti-reflejo para una parte (distinta) del espectro solar.

Además, tal compuesto de silicio-nitrógeno, posiblemente incorporado en una matriz de materiales tales como Si_3N_4 o SiO_2 y TiO_2 , no es tóxico, lo que es una ventaja mayor en comparación, por ejemplo, con una célula solar (parte de) cuya capa de cobertura comprende un compuesto II-VI tal como CdS/Se/Te .

Finalmente, la invención se basa en el reconocimiento de que un dispositivo según la invención también puede fabricarse por medio de una tecnología que sea adecuada para la producción masiva.

En una realización preferida, el compuesto de silicio y nitrógeno, al cual se ha añadido un elemento de tierra rara, tiene una absorción máxima en el dominio de la longitud de onda de entre 350 y 550 nm, y una emisión máxima en el dominio de la longitud de onda de entre 550 y 950 nm. Una mejora considerable en la razón de conversión de la célula solar puede lograrse gracias a ello, mientras se disponga de diversos compuestos de silicio y nitrógeno que cumplan estos requisitos.

En una primera versión, el compuesto de silicio y nitrógeno comprende $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$. Una tierra rara, tal como el europio, ha sido añadida como dopante.

Una segunda versión tiene LaSi_3N_5 como el compuesto de silicio y nitrógeno. Este compuesto, también, está dopado, por ejemplo con europio bivalente. En una modificación de esta versión, un par de La-N es reemplazado por un par de Ba-O.

En una tercera versión, el compuesto de silicio y nitrógeno comprende $\text{CaAlSi}_3\text{N}_3$, por ejemplo, nuevamente dopado con Eu.

El elemento de tierra rara es preferiblemente un elemento escogido entre el grupo que comprende el europio, el cerio y el terbio y, preferiblemente, es el europio el escogido en este grupo.

En una versión favorable, un par de Si-N en el compuesto de silicio y nitrógeno es reemplazado por un par de Al-O. También son posibles otras sustituciones neutras en carga. Así, un par de Si-Sr o un par de Si-Be puede ser reemplazado por un par de Al-La. Parte del Si puede ser reemplazado por Ge y parte del Al, si está presente, puede ser reemplazado por B. Las propiedades deseadas del material de la capa de cobertura, tal como su eficiencia de absorción y/o emisión, y la longitud de onda en la cual estas son máximas, pueden optimizarse de esta manera. Esto puede refinarse adicionalmente en cuanto a que elementos adicionales y/u otros elementos se añadan y/o se sustituyan. Así, por ejemplo, el Sr o parte del mismo en $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ puede ser reemplazado por elementos bivalentes alternativos tales como el Ca y/o el Ba. Una mezcla de dos o más elementos adecuados también puede usarse ventajosamente.

En otra realización favorable, el compuesto de silicio y nitrógeno está presente dentro de una matriz de Si_3N_4 . Es relativamente favorable, en tal matriz, rea-

lizar un efecto anti-reflejo de la capa de cobertura. La fabricación de tal capa de cobertura puede tener lugar, por ejemplo, por medio de la PECVD (= Deposición de Vapor Químico Potenciada por Plasma).

Una realización favorable adicional se *caracteriza porque* el compuesto de silicio y nitrógeno (dopado con un ion de tierra rara) está integrado en una matriz de SiO_2 y TiO_2 . El TiO_2 , en particular, tiene un índice refractivo relativamente alto, de aproximadamente 2,5. Esto hace más fácil dar al índice refractivo de la capa de cobertura un valor que sea óptimo para una capa anti-reflejo. Las multicapas, por ejemplo, de SiO_2 , alternando con TiO_2 , también pueden usarse ventajosamente. Es posible, de esta manera, obtener un buen efecto anti-reflejo de la capa de cobertura sobre una porción más amplia del espectro (solar).

En una versión especialmente favorable de un dispositivo según la invención, por lo tanto, tanto el espesor de la capa de cobertura como el índice refractivo del material de la capa de cobertura de conversión espectral se escogen de forma tal que la capa de cobertura actúe a la vez como una capa anti-reflejo. El espesor puede ser mayor que el valor óptimo para lograr un efecto anti-reflejo si esto es necesario para obtener una absorción suficiente.

Los resultados más prometedores pueden lograrse con un dispositivo que tenga un elemento semiconductor de silicio como su elemento fotovoltaico sensible a la radiación. Tal elemento, por ejemplo, es un diodo pn o diodo alfiler en silicio monocristalino, o policristalino o amorfo, o en una combinación de dos o más de estos materiales.

Según la invención, un procedimiento de fabricación de un dispositivo para convertir energía de radiación electromagnética en energía eléctrica, dispositivo que comprende al menos un elemento fotovoltaico con una superficie sensible a la radiación, por lo cual la superficie sensible a la radiación del elemento fotovoltaico está dotada de una capa de cobertura de un material que comprende un compuesto de silicio al cual se añade una tierra rara, está *caracterizado porque* se escoge un compuesto de silicio y nitrógeno para el material de la capa de cobertura.

En una modificación especialmente favorable del procedimiento según la invención, el material del compuesto de silicio y nitrógeno en la capa de cobertura se fabrica en forma (poli)cristalina. Tal material (poli)cristalino contribuye a una mejora adicional de la razón de conversión de la célula solar. En este procedimiento, los cristales del compuesto de silicio-nitrógeno (dopado con el elemento de tierra rara) se incorporan a menudo a una matriz amorfa.

Una tecnología atractiva y adecuada para proporcionar tal material (poli)cristalino en una capa de cobertura amorfa en otros casos es la tecnología sol-gel. Esta tecnología también hace posible una (sutil) variación en la composición del material compuesto de la capa de cobertura. Además, esta tecnología es relativamente adecuada para la fabricación masiva.

En otra modificación del procedimiento según la invención, el material del compuesto dopado de silicio-nitrógeno en la capa de cobertura está formado amorfamente. La mejora en la razón de conversión puede ser más pequeña en este caso, pero el procedimiento ofrece buenas posibilidades para una fabricación barata a escala industrial. Así, puede usarse un procedimiento de CVD (=Deposición Química por Vapor) en este caso para formar la capa de cobertura.

ra. Especialmente adecuada aquí es una tecnología tal como la PECVD. El compuesto dopado de silicio-nitrógeno a menudo se incorpora a, o forma parte de, una matriz de un material distinto, también amorfo, en estos casos.

Estas propiedades, aspectos y ventajas de la invención, y otros adicionales, se expondrán en mayor detalle más adelante, con referencia a realizaciones preferidas de la invención y, en particular, con referencia a las Figuras adjuntas, en las cuales:

la Fig. 1 muestra diagramáticamente un dispositivo según la invención en una sección transversal tomada perpendicularmente a la dirección del espesor, y

la Fig. 2 muestra las propiedades espectrales del material de la capa de cobertura del dispositivo de la Fig. 1.

La Fig. 1 muestra diagramáticamente un dispositivo 10 según la invención en una sección transversal tomada perpendicularmente a la dirección del espesor. El dispositivo 10 en este ejemplo comprende una célula solar 11 de silicio que está cubierta por una capa 12 de cobertura. La célula solar 11 en este ejemplo comprende un sustrato de silicio monocristalino en el cual se ha proporcionado una juntura pn que se extiende paralela a la superficie de la célula 11 y que no se muestra en la Figura. Los contactos superiores e inferiores para recibir la energía generada por la célula a partir de la radiación solar 15 tampoco han sido ilustrados en la Figura. Los contactos superiores son bien transparentes o en forma de tira, de forma tal que la superficie del elemento semiconductor de silicio de la célula solar sea sensible a la radiación, o al menos transmisora de radiación.

Una flecha 16 a la derecha de la radiación solar 15 representa la radiación con una longitud de onda cercana a la respuesta máxima del silicio monocristalino, es decir, una longitud de onda de aproximadamente entre 600 y 700 nm. Esta radiación 16 es guiada directamente a la célula solar 11, lo que tiene lugar con alta eficiencia, debido a las propiedades anti-reflejo de la capa 12 de cobertura. Una flecha 17 a la izquierda del espectro solar 15 indica radiación de longitud de onda relativamente corta, por ejemplo, radiación azul. La razón de conversión de la célula solar es relativamente baja para esta radiación.

Dado que un compuesto policristalino de silicio y nitrógeno dopado con europio está presente en la capa de cobertura, esta radiación azul 17 se convierte en radiación con una longitud de onda de entre 600 y 700 nm en la capa 12 de cobertura. El resultado es que la radiación 17 también entra en la célula solar como una radiación naranja/roja, junto con la radiación 16, de forma que la razón de conversión sea especialmente alta. Obviamente, el carácter horizontal de la porción 17A no tiene ninguna significación física/geométrica, y la radiación 17 -después de ser convertida en radiación de una mayor longitud de onda- entrará a la célula solar 11 en la dirección extendida de la flecha vertical 17. La capa 12 de cobertura actuará entonces como una capa anti-reflejo también para la radiación 17.

La capa 12 de cobertura tiene un índice refractivo relativamente alto, debido al uso del compuesto de silicio-nitrógeno en la misma, por lo que los requisitos físicos en vigor para un funcionamiento satisfactorio como una cobertura anti-reflejo son mejor y/o más fácilmente cumplidos. El espesor y el índice refractivo

del material de la capa 12 de cobertura se escogen de forma tal que la extinción tenga lugar en la capa 12 de cobertura, tanto en lo que respecta a la fase como en lo que respecta a la amplitud de la radiación (naranja/roja) relevante. Si se desea, se escoge preferiblemente un espesor levemente mayor que el óptimo para lograr el efecto AR (anti-reflejo), a fin de crear una suficiente longitud de trayectoria para absorber radiación con una longitud de onda alrededor del azul.

El compuesto de silicio-nitrógeno ópticamente activo en este ejemplo, que comprende aquí $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}$, se acomoda en una matriz de SiO_2 y TiO_2 . Cuando se usa una estructura multicapa del mismo, puede realizarse un buen efecto anti-reflejo de la capa 12 de cobertura sobre una gama de longitudes de onda algo más amplia, por ejemplo, para el dominio entero, desde 600 a 700 nm, en lugar de para 650 nm.

El funcionamiento exacto de la capa 12 de cobertura se ilustrará en más detalle con referencia a la Fig. 2.

La Fig. 2 muestra las propiedades espectrales del material de la capa 12 de cobertura del dispositivo 10 de la Fig. 1. La curva 20 representa el reflejo R como una función de la longitud L de onda, y las curvas 21 y 22 muestran, respectivamente, las intensidades I de la excitación y la emisión, como una función de la longitud L de onda. La curva 20 ilustra que la radiación del espectro solar 15 de la Fig. 1 está bien absorbido en la porción azul, mientras que la curva 21 muestra que una excitación eficaz tiene lugar en respuesta a la radiación absorbida, con una conversión de la radiación absorbida en radiación de 650 nm (curva 22 de emisión).

El dispositivo 10 de este ejemplo se fabrica, por ejemplo, según lo siguiente, por un procedimiento según la invención.

Primero se fabrica la célula solar 11 en la que, por ejemplo, se proporciona una zona superficial de tipo p en un sustrato de Si de tipo n, por medio de la difusión desde la fase gaseosa. Luego se proporcionan los contactos inferiores y los contactos superiores en forma de tira sobre la célula solar 11.

La fabricación de la capa 12 de cobertura comienza con polvos cristalinos de $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}$ obtenidos según se describe en una Solicitud de Patente Europea publicada con el N° EP 1 104 799 A1 el 6 de junio de 2001. En este ejemplo, dichos polvos se incorporan a una capa de cobertura que comprende una matriz en base a SiO_2 y TiO_2 que fue fabricada en un proceso de sol-gel. Los detalles sobre esta matriz y su fabricación pueden hallarse, por ejemplo, en la publicación "Propiedades ópticas de películas delgadas de sol-gel de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ " por P. Chrysicopolou *et al.*, Revista de la Ciencia de los Materiales 39 (2004) 2835-2839.

Los polvos cristalinos anteriormente mencionados se mezclan en una proporción deseada en la solución de los materiales de la matriz. Los reductores de tensión superficial pueden usarse ventajosamente para esto. Tales reductores de tensión superficial también pueden proporcionarse sobre la superficie de los polvos. La suspensión así obtenida se aplica a la célula solar por medio de la inmersión o el rociado, seguido por un proceso de cocción. Si se desean nanopolvos del compuesto de silicio-nitrógeno, estos pueden obtenerse, por ejemplo, por molienda o, alternativamente, por grabado o por oxidación de los polvos, seguido por el grabado selectivo de los óxidos resultantes. Si se deteriorara la calidad luminiscente de los polvos obtenidos, debido al uso de tales procesos, se dispone de diversas técnicas para restaurar esta calidad nuevamente, tal como un tratamiento térmico.

La invención fue descrita anteriormente con referencia a una realización preferida de la misma. Aquellos versados en la tecnología serán conscientes de que pueden aplicarse a la misma numerosas modificaciones sin apartarse del alcance de las reivindicaciones adjuntas. La descripción, por consiguiente, debería considerarse como ilustrativa antes que limitativa, y no ha de concluirse ninguna restricción de la misma, que no sea una de aquellas expresamente citadas en las reivindicaciones.

De esta manera, la invención también puede usarse ventajosamente en células solares que comprenden un material semiconductor distinto del silicio, tal como un material III-V. La célula solar puede formarse, alternativamente, en base a un material orgánico, o ser del así llamado tipo híbrido. La célula solar puede construirse no sólo de silicio monocristalino, sino también de silicio policristalino (microcristalino, nanocristalino, etc.) También es posible que (parte de) la célula solar esté hecha de un material amorfo.

Se hace notar que el compuesto de silicio-nitrógeno dopado con tierra rara puede asimilarse en una capa orgánica, por ejemplo, polimérica, en lugar de en una matriz inorgánica.

Se hace notar finalmente que la capa de cobertura puede dotarse ventajosamente de un material que realiza una así llamada conversión ascendente. En tal caso, la radiación con una longitud de onda de alrededor de 1000 nm se convierte en radiación con una longitud de onda de alrededor de 650 nm. Esto puede realizarse, por ejemplo, por medio del erbio, según se describe en la publicación "La emisión roja en un proceso de conversión ascendente de dos y tres etapas en un polvo de sol-gel de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ de erbio dopado", por J. Castanede *et al.*, Revista de Luminiscencia 102-103 (2003) 504-509.

REIVINDICACIONES

1. Un dispositivo de célula solar (10) para convertir energía de radiación electromagnética en energía eléctrica, dispositivo que comprende al menos un elemento fotovoltaico (11) con una superficie sensible a la radiación, en el cual una capa (12) de cobertura de un material que comprende un compuesto de silicio, al cual se ha añadido una tierra rara, está presente en la superficie sensible a la radiación del elemento fotovoltaico (11), **caracterizado** porque el material de la capa (12) de cobertura comprende un compuesto de silicio y nitrógeno.

2. Un dispositivo según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el compuesto de silicio y nitrógeno absorbe esencialmente entre 350 nm y 550 nm, y emite esencialmente entre 550 y 950 nm.

3. Un dispositivo según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque el compuesto de silicio y nitrógeno comprende $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$.

4. Un dispositivo según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque el compuesto de silicio y nitrógeno comprende LaSi_3N_5 .

5. Un dispositivo según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque el compuesto de silicio y nitrógeno comprende CaAlSiN_3 .

6. Un dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el elemento de tierra rara comprende un elemento del grupo que comprende europio, cerio y terbio, y porque el elemento, preferiblemente, comprende europio.

7. Un dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque un par de Si-N en el compuesto de silicio y nitrógeno es reemplazado mediante la sustitución por un par de Al-O.

8. Un dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el compuesto de silicio y nitrógeno está integrado en una matriz de SiO_2 y TiO_2 .

9. Un dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque el com-

puesto de silicio y nitrógeno está integrado en una matriz de Si_3N_4 .

10. Un dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el espesor de la capa de cobertura y el índice refractivo del material de la capa de cobertura se escogen de forma tal que la capa de cobertura actúe como una cobertura anti-reflejo, o bien el espesor se escoge para que sea tan grande que el espesor anteriormente especificado como sea necesario para obtener una absorción suficiente.

11. Un dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el elemento fotovoltaico sensible a la radiación comprende un elemento semiconductor de silicio.

12. Un procedimiento de fabricación de un dispositivo (10) de célula solar para convertir la energía de radiación electromagnética en energía eléctrica, dispositivo que comprende al menos un elemento fotovoltaico (11) con una superficie sensible a la radiación, por medio de lo cual la superficie sensible a la radiación del elemento fotovoltaico (11) está dotada de una capa (12) de cobertura de un material que comprende un compuesto de silicio al cual se ha añadido una tierra rara, **caracterizado** porque se escoge un compuesto de silicio y nitrógeno para el material de la capa (12) de cobertura.

13. Un procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado** porque el material del compuesto de silicio y nitrógeno en la capa de cobertura está conformado para que sea cristalino.

14. Un procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado** porque la capa de cobertura está formada por medio de una técnica de sol-gel.

15. Un procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado** porque el material del compuesto de silicio y nitrógeno en la capa de cobertura está formado para que sea amorfo.

16. Un procedimiento según la reivindicación 15, **caracterizado** porque la capa de cobertura está formada por medio de una técnica de deposición de vapor químico potenciada por plasma.

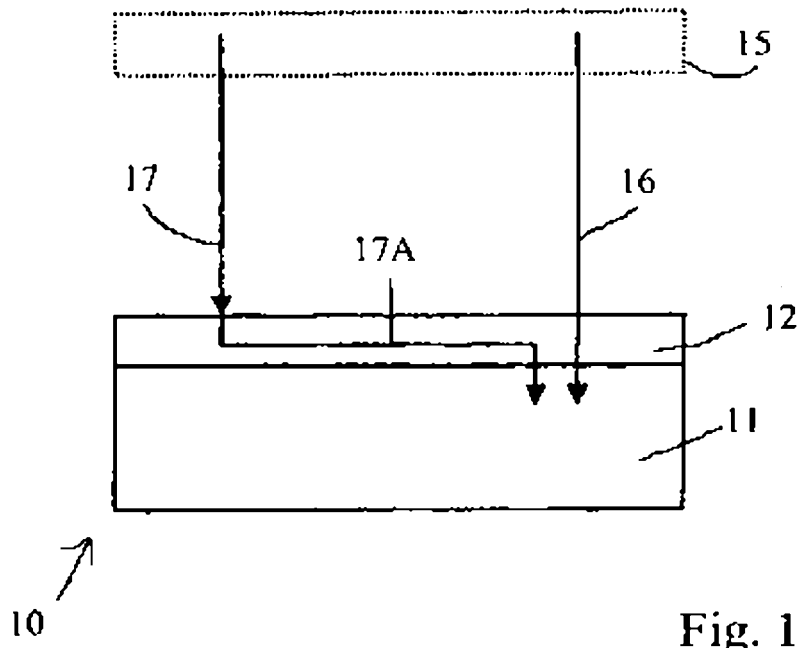


Fig. 1

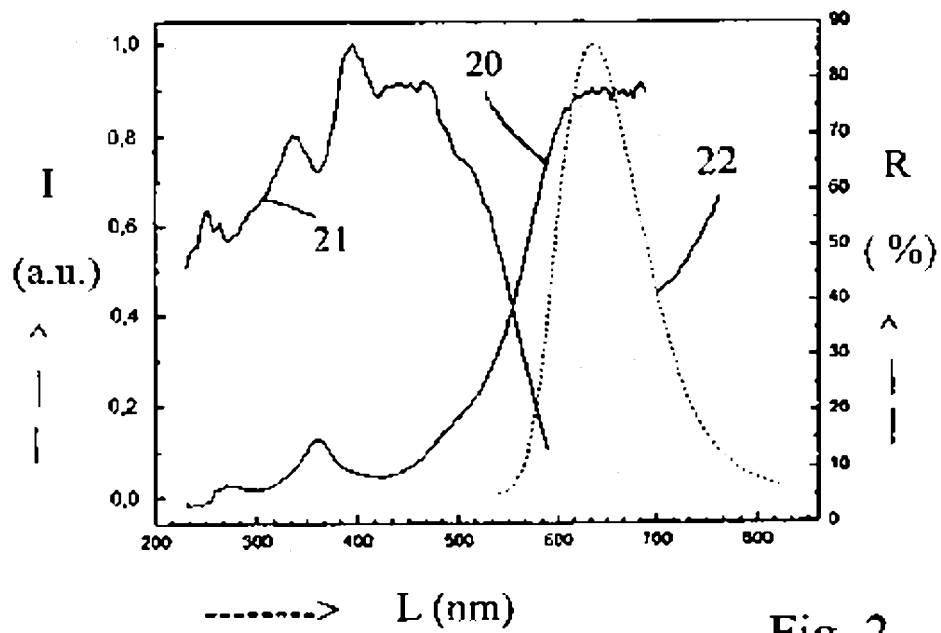


Fig. 2