

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 025 510**

51 Int. Cl.:

G01N 21/64 (2006.01)

G01N 21/95 (2006.01)

H01L 21/66 (2006.01)

H02S 50/15 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2020** **E 20185506 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2025** **EP 3767282**

54 Título: **Dispositivo y método para medir in situ el tiempo de vida de portadores minoritarios en un material semiconductor**

30 Prioridad:

17.07.2019 FR 1908051

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.06.2025

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (20.00%)
3, rue Michel-Ange
75016 Paris, FR;
INSTITUT PHOTOVOLTAÏQUE D'ILE DE FRANCE -
IPVF (20.00%);
ELECTRICITÉ DE FRANCE (20.00%);
ECOLE POLYTECHNIQUE (20.00%) y
TOTALENERGIES ONETECH (20.00%)**

72 Inventor/es:

**ROCA CABAROCCAS, PERE;
SILVA, FRANÇOIS y
SRENG, MENGKOING**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 3 025 510 T3

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 y método para medir *in situ* el tiempo de vida de portadores minoritarios en un material semiconductor

5 Campo técnico:

La presente invención se refiere al campo de los semiconductores y más particularmente de las células fotovoltaicas y más particularmente aún a la medición *in situ* del tiempo de vida de los portadores minoritarios en materiales semiconductores, más particularmente células fotovoltaicas.

10 Técnica anterior:

Se conocen estudios sobre las propiedades del material que compone una célula fotovoltaica gracias a la medición de la fotoluminiscencia generada en la estructura de la célula. Más precisamente, la medición de la luminiscencia se utiliza para estudiar la calidad del material determinando el tiempo de vida de los portadores de carga minoritarios.

Una célula fotovoltaica comprende una unión P-N. Por consiguiente, se denomina ancho de banda prohibida o "gap" E_g de la unión al ancho de banda de la capa que absorbe la radiación luminosa incidente. Una célula en tándem es un apilamiento de dos células. Una célula multiunión está constituida por varias capas delgadas semiconductoras y de ancho de banda prohibida decreciente.

Debido a la mejora de la calidad del silicio cristalino y a causa de la tendencia actual de reducir el grosor de las obleas de silicio, la tasa de recombinación de los portadores minoritarios en la superficie de las células fotovoltaicas se ha convertido en el factor limitante de la eficacia de las células. Por este motivo, la propiedad de la superficie de las células es un parámetro crítico.

La complejidad y el número de procesos que interaccionan con la superficie de las células fotovoltaicas durante su fabricación se han vuelto tan importantes (por ejemplo: texturización de superficie, pasivación, recubrimiento AR, encapsulación, combustión conjunta (*co-firing*)...) que las técnicas convencionales *ex situ* de medición del tiempo de vida de portadores de cargas minoritarios ya no son satisfactorias. Con el fin de estudiar y comprender los efectos de cada procedimiento durante la fabricación de una célula fotovoltaica, estas técnicas *ex situ* consisten en comparar el tiempo de vida de portadores de cargas minoritarios antes y después de cada etapa del procedimiento de fabricación. Sin embargo, este método es largo y complejo porque requiere varios lotes de una misma muestra con el fin de estudiar con precisión una única etapa del procedimiento de fabricación repitiendo una misma medición.

Se han propuesto numerosos métodos que permiten estudiar *in situ* el tiempo de vida de portadores minoritarios en materiales fotovoltaicos.

Por ejemplo, se conocen estudios sobre la disminución de la fotoconductividad en régimen de microondas (véase T.S. Horanyi *et al*, Appl. Surf. Sci. 63 (1993) 306-311). Sin embargo, esta técnica utiliza una fuerte intensidad láser que no es compatible para estudiar las propiedades de las células fotovoltaicas con una capa de pasivación delgada, por ejemplo de 5 nm. Además, disminuye la sensibilidad de este método cuando aumenta la conductividad del material. Finalmente, este método no ha permitido, hasta la fecha, estudiar el tiempo de vida de portadores minoritarios para una densidad de portadores específica de referencia. Tal resultado es crítico ya que en el silicio cristalino, el tiempo de vida de los portadores minoritarios varía enormemente en función de la densidad de portadores minoritarios (pudiendo oscilar la variación entre 100 y 1000 μs o incluso más). Es el motivo por el que, en la comunidad fotovoltaica o electrónica, el tiempo de vida de los portadores minoritarios se presenta para una densidad de portadores específica de referencia (por ejemplo 10^{15} cm^{-3} para una célula solar monounión de silicio cristalino). Esto permite comparar las propiedades de las células solares aunque se fabriquen mediante métodos diferentes o en diferentes laboratorios.

La medición con resolución en el tiempo de la fotoluminiscencia (PL) a partir de un modelo físico basado en la disminución de la señal de PL permite estudiar una célula fotovoltaica *in situ* y permite, por ejemplo, remontarse a una densidad de trampas electrónicas o de tiempo de vida de portadores minoritarios (véase el documento US 2013/122612 A1 o G.D. Jenkins *et al*, Proc. SPIE 9226 (2015)). Sin embargo, hasta la fecha, esta técnica no ha permitido determinar el tiempo de vida de portadores minoritarios para una densidad de portadores específica.

También se describe en los siguientes documentos técnicas anteriores para medir el tiempo de vida de los portadores minoritarios en los materiales semiconductores, y en particular en las células solares:

– Choi Kwan Bum *et al*: "Modulated Photoluminescence Lifetime Measurement of Bifacial Solar Cells", IEEE Journal of Photovoltaics, vol. 7, n.º 6, 1;

– Chouffot R *et al*: "Modulated photoluminescence as an effective lifetime measurement method: Application to a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells", Materials Science and Engineering: B, ELSEVIER, ÁMSTERDAM, vol. 159-160;

– Giesecke J A *et al*: “Understanding and resolving the discrepancy between differential and actual minority carrier lifetime”, Journal of Applied Physics, American Institute of Physics, US vol. 113, n.º 7.

5 También se conoce cómo realizar el estudio de una célula fotovoltaica mediante fotoluminiscencia con la ayuda de una fuente láser modulada de manera sinusoidal midiendo el desfase entre la intensidad de la fuente láser y la de la señal de PL (R. Bruggemann *et al*, J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 188861891), pudiendo aplicarse esta técnica *in situ*. Sin embargo, hasta la fecha, esta técnica no ha permitido determinar el tiempo de vida de portadores minoritarios para una densidad de portadores específica.

10 Adicionalmente, el tiempo de vida de los portadores minoritarios proporcionado mediante esta técnica es el tiempo de vida denominado diferencial, que es impreciso.

15 La invención tiene como objetivo paliar ciertos problemas de la técnica anterior. Para ello, un objeto de la invención es un método para medir *in situ* el tiempo de vida de portadores minoritarios en una célula fotovoltaica midiendo una señal de fotoluminiscencia generada por una radiación luminosa emitida a una pluralidad de intensidades medias distintas y modulada sucesivamente a una pluralidad de frecuencias de modulación distintas.

Resumen de la invención:

20 Para ello, un objeto de la invención es un método para medir *in situ* el tiempo de vida de portadores minoritarios en un material semiconductor que comprende al menos una primera unión midiendo una primera señal de fotoluminiscencia, comprendiendo dicho método:

25 A. iluminar al menos la primera unión del material semiconductor con una primera radiación luminosa emitida a una pluralidad de intensidades medias $I_{i, i \in [1, m]}$ y a una primera longitud de onda adaptada para generar una primera señal de fotoluminiscencia en dicha primera unión del material semiconductor;

para cada $i \in [1, m]$ se realizan las subetapas que consisten en:

30 A1- calcular la tasa de fotogeneración G_i de portadores de carga;

A2-modular dicha primera radiación luminosa sucesivamente a una pluralidad $n > 1$ de frecuencias de modulación distintas $\omega_j, j \in [1, n]$

35 y para cada $j \in [1, n]$:

A21-detectar la primera señal de fotoluminiscencia y medir el desfase ϕ_{ij} entre una amplitud de la primera radiación luminosa incidente y una amplitud de la primera señal de fotoluminiscencia

40 A3-calcular el tiempo de vida de portadores minoritarios τ_i a partir de medidas de dicho desfase ϕ_{ij} , con $j \in [1, n]$;

A4-calcular la densidad de portadores minoritarios Δn_i a partir del tiempo de vida de los portadores minoritarios τ_i y de la tasa de fotogeneración G_i ;

45 B. determinar una función continua, denominada primera función, representativa de la evolución del tiempo de vida de portadores minoritarios en función de la densidad de portadores minoritarios a partir de los valores determinados durante la etapa A4;

50 C. calcular un valor del tiempo de vida de portadores minoritarios corregido para dicha pluralidad de intensidades medias, efectuándose dicho cálculo a partir de la derivada de la primera función, del cálculo del tiempo de vida de portadores minoritarios y de la tasa de fotogeneración;

55 D. determinar una función continua, denominada segunda función, que calcula el tiempo de vida de portadores minoritarios corregido en función de la densidad de portadores minoritarios, a partir de los valores del tiempo de vida de portadores minoritarios corregido determinados en la etapa C.

Según realizaciones particulares de la invención:

60 – el material semiconductor comprende además una segunda unión (J2) de ancho de banda prohibida superior al ancho de banda prohibida de la primera unión y:

65 - la etapa A comprende además la iluminación de la segunda unión, con una segunda radiación luminosa (L_{2in}) a una segunda longitud de onda adaptada para generar una segunda señal de fotoluminiscencia (PL2) en dicha segunda unión del material semiconductor;

- la etapa A21 comprende además la detección de dicha segunda señal de fotoluminiscencia y la medición de la intensidad de la segunda señal de fotoluminiscencia.

5 - la segunda longitud de onda es inferior a la primera longitud de onda y la segunda radiación luminosa es absorbida por la segunda unión del material semiconductor cuando la primera radiación luminosa atraviesa la segunda unión para ser absorbida por la primera unión;

10 - se repiten al menos las etapas A a A4 varias veces durante un procedimiento de tratamiento del material semiconductor;

Otro objeto de la invención es un dispositivo para medir *in situ* el tiempo de vida de portadores minoritarios en un material semiconductor que comprende al menos una primera unión midiendo una primera señal de fotoluminiscencia, comprendiendo dicho dispositivo:

15 - al menos una primera fuente láser que emite una primera radiación luminosa a una primera longitud de onda, configurada para emitir una radiación láser a una pluralidad de intensidades medias distintas I_{1i} con $i \in [1, m]$ y configurada para modularse sucesivamente a una pluralidad de frecuencias de modulación distintas ω_j con $j \in [1, n]$ y configurada para iluminar una primera unión del material semiconductor de modo que se genere una primera señal de fotoluminiscencia en dicha primera unión del material semiconductor;

20 - un sistema de detección conectado a dicha primera fuente láser, adaptado para detectar la primera señal de fotoluminiscencia y medir desfases ϕ_{ij} , entre la amplitud de cada primera radiación luminosa incidente de intensidad I_{1i} y de frecuencia de modulación ω_j y la amplitud de la primera señal de fotoluminiscencia asociada;

25 - una unidad de tratamiento conectada al sistema de detección adaptada para:

- calcular, para cada intensidad media distinta I_{1i} de la primera radiación luminosa, la tasa de fotogeneración G_i de portadores de carga minoritarios;

30 - calcular, para cada intensidad media I_{1i} distinta de la primera radiación luminosa, el tiempo de vida de portadores minoritarios τ_i a partir de las medidas del desfase ϕ_{ij} ;

35 - calcular, para cada intensidad media I_{1i} distinta de la primera radiación luminosa, la densidad de portadores minoritarios Δn_i a partir del tiempo de vida de los portadores minoritarios τ_i y de la tasa de fotogeneración G_i ;

- ajustar una función continua, denominada primera función, que calcula el tiempo de vida de los portadores minoritarios en función de la densidad de portadores minoritarios para la pluralidad de intensidades medias distintas de la primera radiación luminosa;

40 - calcular valores del tiempo de vida de portadores minoritarios corregido, efectuándose dicho cálculo a partir de la derivada de la primera función, del cálculo del tiempo de vida de portadores minoritarios y de la tasa de fotogeneración;

45 - determinar una función continua, denominada segunda función, que calcula el tiempo de vida de portadores minoritarios corregido en función de la densidad de portadores minoritarios a partir de los valores del tiempo de vida de portadores minoritarios corregido calculados.

Según realizaciones particulares de la invención:

50 - el sistema de detección comprende al menos un amplificador de detección síncrona;

55 - el dispositivo comprende una segunda fuente láser que emite una segunda radiación luminosa a una segunda longitud de onda, estando configurada dicha segunda fuente láser para iluminar una segunda unión del material semiconductor, de ancho de banda prohibida superior al ancho de banda prohibida de la primera unión y para generar una segunda señal de fotoluminiscencia en dicha segunda unión del material semiconductor; y un componente óptico de separación adaptado para separar espacialmente la primera señal de fotoluminiscencia y la segunda señal de fotoluminiscencia; estando configurado además dicho sistema de detección para detectar dicha segunda señal de fotoluminiscencia y medir la intensidad de la segunda señal de fotoluminiscencia;

60 - la primera fuente y la segunda fuente láser están configuradas de modo que la segunda longitud de onda sea inferior a la primera longitud de onda y la segunda radiación luminosa sea absorbida por la segunda unión del material semiconductor cuando la primera radiación luminosa atraviese la segunda unión para ser absorbida por la primera unión;

65 - el sistema de detección comprende al menos un fotodetector.

Breve descripción de las figuras:

Se desprenderán otras características, detalles y ventajas de la invención con la lectura de la descripción realizada en referencia a los dibujos adjuntos facilitados a título de ejemplo y que representan, respectivamente:

[Fig. 1] una vista esquemática de un dispositivo según la invención para medir *in situ* el tiempo de vida de portadores minoritarios en una célula fotovoltaica.

[Fig. 2] un método según la invención para medir *in situ* el tiempo de vida de los portadores minoritarios en una célula fotovoltaica.

[Fig. 3] un método para medir *in situ* el tiempo de vida de los portadores minoritarios en una célula fotovoltaica, según una variante de la invención.

[Fig. 4] un gráfico que representa respectivamente el tiempo de vida de los portadores de carga minoritarios y el tiempo de vida de los portadores de carga minoritarios corregido en función de la densidad de portadores de carga minoritarios.

[Fig. 5] una vista esquemática de un dispositivo para medir *in situ* el tiempo de vida de los portadores minoritarios en una célula fotovoltaica multiunión según una realización de la invención.

En las figuras, salvo indicación en contra, los elementos no están trazados a escala.

Descripción detallada:

La figura 1 ilustra una vista esquemática de un dispositivo Disp según la invención para medir *in situ* el tiempo de vida de los portadores minoritarios en un material semiconductor que puede ser, por ejemplo, una célula fotovoltaica Ec midiendo una primera señal de fotoluminiscencia PL1. Este dispositivo está destinado a poner en práctica el método de la figura 2 que se detallará más adelante.

En todas las realizaciones de la invención, la célula fotovoltaica Ec de material semiconductor comprende al menos una primera unión J1 que comprende una capa que absorbe una radiación luminosa incidente que tiene un ancho de banda prohibida o "gap" E_{g1} . Por consiguiente, se considera que son equivalentes los términos unión y capa semiconductor que absorbe una radiación incidente. Así, según una realización de la invención, la célula fotovoltaica es una célula monounión. Alternativamente según otra realización de la invención, la célula fotovoltaica es una célula que comprende varias uniones como una célula multiunión o incluso una célula en tándem (apilamiento de dos células).

El dispositivo Disp comprende una primera fuente láser SL1 constituida por un láser L y por un modulador PC. El láser L es una fuente láser monocromática de alta intensidad. Así, según una realización de la invención, el láser es un LED o un SLED (por diodo superluminiscente en inglés). Alternativamente, según otra realización de la invención, el láser L comprende una fuente de alta intensidad y una gran banda acoplada a un filtro espectral. Según una realización de la invención, el modulador es un obturador mecánico controlado de manera electrónica. Alternativamente, según otra realización, el modulador es un modulador electrónico que controla la alimentación del láser.

La primera fuente láser está configurada para emitir una primera radiación luminosa (o señal de excitación) $L1_m$ a una primera longitud de onda λ_1 , configurada para emitir una radiación láser a una pluralidad de intensidades medias distintas $I1_i$ con $i \in [1, m]$. Además, por medio del modulador, la primera fuente láser está configurada para modularse sucesivamente a una pluralidad de frecuencias de modulación distintas ω_j con $j \in [1, n]$.

La primera fuente láser está adaptada para iluminar la primera unión J1 de la célula fotovoltaica Ec de modo que se genere una primera señal de fotoluminiscencia PL1 en la primera unión J1 de la célula fotovoltaica. La primera fuente láser SL1 está configurada para emitir una radiación láser a una longitud de onda λ_1 tal que $h/c\lambda_1 > E_{g1}$ con el fin de excitar la célula fotovoltaica.

Según una realización de la invención, con el fin de tener una alineación más robusta, al menos una parte del camino óptico de la primera radiación luminosa $L1_m$ desde la primera fuente láser hasta la célula fotovoltaica es de fibra (tal como se representa en la figura 1). El portamuestras PE está adaptado para mantener fija la célula fotovoltaica durante su caracterización en el transcurso del procedimiento de fabricación con el fin de efectuar medidas *in situ*. Por ejemplo, según una realización, el portamuestras se coloca en el interior de un reactor durante la etapa de recocido de la célula fotovoltaica, con el fin de seguir la evolución *in situ* de la célula fotovoltaica durante esta etapa.

Una vez excitada por el láser pulsado, la célula solar se encuentra en un estado de desequilibrio. La célula solar vuelve al equilibrio al emitir luz (luminiscencia de las células solares y, más generalmente, de los materiales semiconductores). En particular, la primera radiación luminosa excita los electrones en la banda de valencia del semiconductor (por ejemplo, silicio cristalino), encontrándose estos últimos en el estado excitado en la banda de conducción.

Luego, estos electrones se relajan y se recombinan con huecos (vacíos de cargas positivas) se encuentran en la banda de valencia. Esta relajación está acompañada por una emisión de luz en que los fotones presentan una energía igual al “gap” del semiconductor (ancho de banda prohibida). Estas recombinaciones radiativas son el origen de la señal de luminiscencia. En resumen, los fotones de la primera radiación luminosa que iluminan la primera unión serán absorbidos por esta última generando pares de electrones-huecos y emitiendo fotones que forman la primera señal de fotoluminiscencia PL1.

Así, la primera fuente láser SL1 emite una primera radiación luminosa a una intensidad media I_{1i} con $i \in [1, m]$ modulado a una primera frecuencia de modulación ω_j con $j \in [1, n]$ y generando una primera señal de fotoluminiscencia asociada que se denominará PL1_{ij}.

El dispositivo de la figura 1 comprende además un sistema óptico de captación Col1 configurado para captar la primera señal de fotoluminiscencia PL1. Según una realización de la invención, este dispositivo óptico está constituido por un espejo parabólico y por un conjunto de lentes que permiten colimar la primera señal de fotoluminiscencia y dirigirla sobre un fotodiodo Phot que permite detectar la intensidad de la primera señal de fotoluminiscencia. Según otra realización de la invención, este dispositivo óptico está constituido por un conjunto de doblete acromático (doblete de lentes) que permite colimar la primera señal de fotoluminiscencia. Según una realización, la primera señal de fotoluminiscencia captada se acopla a una fibra óptica y se dirige sobre el fotodiodo. Según otra realización de la invención, la primera señal de fotoluminiscencia captada se enfoca directamente sobre el fotodiodo.

La primera fuente láser está configurada para que la primera radiación luminosa ilumine la primera unión con un ángulo de incidencia suficiente para que el sistema óptico de captación no capte la primera radiación luminosa reflejada por la célula fotovoltaica. Además, se utiliza un filtro de paso alto para filtrar la reflexión de la primera fuente láser. La primera fuente láser está configurada para que la superficie iluminada (es decir, la zona de fotogeneración; normalmente de un diámetro de unos pocos milímetros) sea más grande que la superficie de captación (es decir, la zona de medición; normalmente de unas pocas decenas a unas pocas centenas de micrómetros).

El dispositivo comprende un preamplificador Amp configurado para amplificar la primera señal de fotoluminiscencia después y la detección por el fotodiodo Phot. Alternativamente, según otra realización, el dispositivo no comprende ningún amplificador.

Después de la amplificación, la primera señal de fotoluminiscencia se dirige hacia un sistema de detección Det conectado a la primera fuente láser SL1 y a una unidad de tratamiento UT. Según una variante, el sistema de detección comprende al menos un amplificador de detección síncrona (*Lock-In Amplifier* en inglés).

La figura 2 ilustra un método para medir *in situ* el tiempo de vida de portadores minoritarios en una célula fotovoltaica según la invención, puesto en práctica mediante el dispositivo de la figura 1.

Este método comprende una primera etapa A que consiste en iluminar, mediante la primera fuente láser SL1, al menos la primera unión J1 de la célula fotovoltaica Ec con una primera radiación luminosa L1_{in} emitida a una pluralidad de intensidades medias I_{1i} , $i \in [1, m]$ y a una primera longitud de onda λ_1 adaptada para generar una primera señal de fotoluminiscencia PL1 en dicha primera unión de la célula fotovoltaica Ec.

Para cada $i \in [1, m]$ se realizan las siguientes subetapas A1-A4:

Una etapa A1 consiste en calcular, con la ayuda de la unidad de tratamiento conectada al sistema de detección, conectado a su vez a la primera fuente láser SL1, la tasa de fotogeneración G_i de portadores de carga. Se supone que la misma es igual al flujo de fotones $F_i = I_i \lambda_1 / hc$ de la primera radiación luminosa suponiendo que un fotón absorbido genere un par electrón-hueco.

Una etapa A2 que consiste en modular, gracias al modulador PC, la primera radiación luminosa emitida por la primera fuente láser SL1 sucesivamente a una pluralidad $n > 1$ de frecuencias de modulación distintas ω_j , $j \in [1, n]$. Las frecuencias de modulación se seleccionan en función de la primera fuente láser SL1, del preamplificador y del amplificador de detección síncrona. Normalmente, están comprendidas entre 20 Hz y 100 kHz.

Para cada $j \in [1, n]$ se realiza la subetapa A21 que consiste en detectar la amplitud, con el sistema de detección Det, de la primera señal de fotoluminiscencia PL1_{ij} asociada a la primera radiación luminosa de intensidad media I_{1i} y de frecuencia de modulación ω_j y medir el desfase ϕ_{ij} entre la amplitud de la primera radiación luminosa incidente y la amplitud de la primera señal de fotoluminiscencia PL1. La medición del desfase es realizada, por ejemplo, por el amplificador de detección síncrona del sistema de detección, estando sincronizado dicho amplificador de detección síncrona con la primera fuente láser SL1.

El método de la figura 2 comprende otra etapa A3 que consiste en calcular, gracias a la unidad de tratamiento Ut conectada al sistema de detección, el tiempo de vida de portadores minoritarios τ_i a partir de medidas del desfase ϕ_{ij} , con $j \in [1, n]$ entre la intensidad de la primera radiación luminosa incidente y la intensidad de la primera señal de

fotoluminiscencia. La relación entre el tiempo de vida de portadores minoritarios τ_i para una intensidad media I_{1i} , el desfase ϕ_{ij} y la frecuencia de modulación ω_j viene dada por la siguiente ecuación:

$$\tan(\phi_{ij}) = \tau_i \omega_j$$

Por tanto, se calcula el tiempo de vida de portadores minoritarios τ_i , por la unidad de tratamiento, a partir de la pendiente de la recta que representa el valor de la tangente del desfase $\tan(\phi_{ij})$ en función de la frecuencia de modulación ω_j , trazándose esta recta para todas las frecuencias de modulación ω_j , $j \in [1, n]$. Es necesario utilizar una pluralidad de frecuencias de modulación con el fin de mejorar la fiabilidad del cálculo del tiempo de vida. Preferiblemente, se utilizan al menos 3 frecuencias de modulación.

El método de la figura 2 comprende una última etapa A4, realizada por la unidad de tratamiento, que consiste en calcular la densidad de los portadores minoritarios Δn_i a partir del tiempo de vida de los portadores minoritarios τ_i y de la tasa de fotogeneración G_i a partir de la siguiente ecuación:

$$\Delta n_i = \tau_i \times G_i$$

El método de la figura 2 permite calcular una densidad Δn_i y un tiempo de vida τ_i de portadores de carga minoritarios para cada intensidad media I_{1i} , $i \in [1, m]$ de la primera radiación luminosa. Resulta interesante calcular el tiempo de vida de los portadores minoritarios para una pluralidad de intensidades medias distintas ya que, tal como se explicará más adelante, esto constituye una etapa necesaria para la determinación del tiempo de vida para una densidad de portadores específica de referencia. O bien, esta determinación es crítica ya que el tiempo de vida varía enormemente en función de la densidad de portadores minoritarios (variación que puede oscilar entre 100 y 1000 μs , incluso más para el silicio cristalino). Es el motivo por el que, en la comunidad fotovoltaica o electrónica, el tiempo de vida de los portadores minoritarios se presenta para una densidad de portadores específica (por ejemplo 10^{15} cm^{-3} para una célula solar monounión de silicio cristalino). Esto permite comparar las propiedades de las células solares aunque se fabriquen mediante métodos diferentes o en diferentes laboratorios. Sin embargo, la intensidad del láser está relacionada con la tasa de fotogeneración y también hace variar la densidad de portadores. Es por lo que resulta muy difícil medir el tiempo de vida de los portadores a una densidad de portadores deseada. Por tanto, resulta necesario medir el tiempo de vida de los portadores para varias intensidades del láser con el fin de calcular el tiempo de vida τ a una densidad Δn deseada (por ejemplo, 10^{15} cm^{-3}) mediante interpolación o extrapolación con la ayuda del método de la figura 3 detallado más adelante.

Además, el método de la figura 2 puede realizarse *in situ* mediante el dispositivo de la figura 1 repitiendo la totalidad de las etapas A-A4 varias veces durante un procedimiento de tratamiento de la célula fotovoltaica con el fin de observar cómo evoluciona el tiempo de vida de portadores minoritarios en el transcurso del procedimiento.

Para funcionar, el método ilustrado en la figura 2 requiere un tiempo de vida de los portadores de carga minoritarios suficientemente largo. Así, se realiza la primera unión J1 en un material tal que el tiempo de vida de portadores de carga minoritarios sea superior a 1 μs , preferiblemente superior a 10 μs . Así, según una realización, se realiza la primera unión J1 de silicio cristalino (de *gap* E_{g1}) y la primera fuente láser está configurada para emitir una primera radiación a una primera longitud de onda $\lambda_1 < hc/E_g$. Así en un ejemplo facilitado de modo no limitativo, la primera fuente láser está configurada para emitir a una longitud de onda $\lambda_1 = 785 \text{ nm}$.

La figura 3 ilustra un método para medir *in situ* el tiempo de vida de portadores minoritarios en una célula fotovoltaica según una variante de la invención, puesto en práctica mediante el dispositivo de la figura 1. Este método es idéntico al ilustrado en la figura 2 con la excepción de que comprende tres etapas B, C y D realizadas sucesivamente después de las etapas A-A4 realizadas para una pluralidad de intensidades medias I_{1i} , $i \in [1, m]$ de la primera radiación luminosa.

La etapa B consiste en la determinación por la unidad de tratamiento de una primera función continua f_1 que calcula el tiempo de vida de portadores minoritarios en función de la densidad de portadores minoritarios a partir de valores del tiempo de vida y de la densidad de portadores minoritarios determinados durante la etapa A4. Por tanto, esta etapa permite la determinación de una función que calcula el tiempo de vida de portadores minoritarios para una densidad de portadores específica de referencia. Además, esta función continua permite que se utilicen los parámetros correctos para la corrección del cálculo de tiempo de vida efectuada en la etapa C.

La etapa C, efectuada después de la etapa B, consiste en calcular, con la unidad de tratamiento, el tiempo de vida de portadores minoritarios corregido a partir de la derivada de la función f_1 , del cálculo del tiempo de vida de portadores minoritarios y de la tasa de fotogeneración. En efecto, el cálculo del tiempo de vida de portadores minoritarios efectuado durante la etapa A3 es un tiempo de vida denominado diferencial ya que la técnica de medición del desfase es en sí misma una técnica de medición dinámica de propiedades de recombinación de los portadores de cargas basada en una variación relativa de la iluminancia. Es decir, que se determina un parámetro global de la célula fotovoltaica (el tiempo de vida de los portadores de carga τ_i para una intensidad media I_{1i}) comparando medidas en las que sólo varía la frecuencia de modulación ω_j de la iluminancia de la célula. El cálculo del tiempo de vida de los

portadores minoritarios corregido τ_{ci} , efectuado para cada intensidad media I_{1i} , $i \in [1, m]$ de la primera radiación luminosa, viene dado por la siguiente ecuación:

$$\tau_{ci} = \tau_i \left(1 - G_i \frac{d\tau}{d\Delta n} |\Delta n_i| \right)$$

siendo

$$\frac{d\tau}{d\Delta n} |\Delta n_i|$$

la derivada de la función f_1 para la densidad de portadores Δn_i calculada para la intensidad I_{1i} .

Finalmente, el método según una primera variante de la invención comprende una etapa D, después de la etapa C, de determinación por la unidad de tratamiento de una segunda función continua f_2 que calcula el tiempo de vida de portadores minoritarios corregida en función de la densidad de portadores minoritarios a partir de valores del tiempo de vida de portadores minoritarios corregido τ_{ci} determinados durante la etapa C.

La etapa D permite la determinación de una función que calcula el tiempo de vida de los portadores minoritarios corregida para una densidad de portadores específica. El tiempo de vida calculado por la función f_2 es el tiempo de vida corregido, a la inversa del tiempo de vida calculado por la función f_1 que permite calcular el tiempo de vida diferencial. El tiempo de vida corregido es un tiempo de vida convencional utilizado en la comunidad fotovoltaica y microelectrónica para caracterizar las propiedades de un material semiconductor. Según una realización de esta primera variante de la invención, sólo se realiza la etapa B, omitiéndose las etapas C y D.

La figura 4 es un gráfico que representa la primera función f_1 (curva 31), determinada durante la etapa B del método de la primera variante de la invención, que calcula la evolución del tiempo de vida de portadores minoritarios en función de la densidad de portadores minoritarios. La figura 4 representa además la segunda función f_2 (curva 32), determinada durante la etapa D del método de la primera variante de la invención, que calcula la evolución del tiempo de vida de portadores minoritarios corregida en función de la densidad de portadores minoritarios.

Por tanto, la curva 32 permite determinar el tiempo de vida de portadores de cargas minoritarios corregido para una densidad de portadores específica.

En el ejemplo de la figura 4, el número de intensidades medias distintas I_{1i} de la primera radiación luminosa es de 6. Este ejemplo se facilita de modo no limitativo y según una realización de la primera variación de la invención, se utiliza un número diferente de 6 intensidades medias distintas durante la realización del método ilustrado en la figura 3 mediante el dispositivo Disp de la figura 1. En este ejemplo, las intensidades del láser oscilan entre 2 mW y 50 mW y las frecuencias de modulación están comprendidas entre 225 Hz y 1025 Hz.

La figura 5 ilustra una vista esquemática de un dispositivo Disp según una realización de la invención para medir *in situ* el tiempo de vida de portadores minoritarios en una célula fotovoltaica Ec. En esta realización, la célula fotovoltaica comprende al menos dos uniones, una primera unión J1 de *gap* E_{g1} y una segunda unión J2 de *gap* $E_{g2} > E_{g1}$. La segunda unión de la célula fotovoltaica puede realizarse en un material semiconductor de los grupos III-V, de perovskita o incluso de CIGS. Así, en esta realización, la célula fotovoltaica es una célula que comprende al menos dos uniones como una célula multiunión o incluso una célula en tándem (apilamiento de dos células).

El dispositivo de la realización de la figura 5 es idéntico al de la figura 1 con la excepción de que comprende una segunda fuente láser SL2 que emite una segunda radiación luminosa L_{2m} a una segunda longitud de onda λ_2 de intensidad constante. La segunda fuente láser está configurada para iluminar la segunda unión J2 de la célula fotovoltaica y para generar una segunda señal de fotoluminiscencia PL2 en dicha segunda unión de la célula fotovoltaica. La segunda fuente láser SL2 es una fuente láser monocromática de alta intensidad. Así, según una realización, la segunda fuente láser es un LED o un SLED.

En la realización de la figura 5, la primera fuente y la segunda fuente láser están configuradas de modo que la segunda longitud de onda sea inferior a la primera longitud de onda ($\lambda_2 < \lambda_1$) y de modo que la segunda radiación luminosa sea absorbida totalmente por la segunda unión de la célula fotovoltaica cuando la primera radiación luminosa atraviese la segunda unión para ser absorbida por la primera unión.

El dispositivo de la figura 5 comprende además un componente óptico de separación Sep adaptado para separar espacialmente la primera señal de fotoluminiscencia y la segunda señal de fotoluminiscencia procedentes de la célula fotovoltaica. Según una realización, el componente óptico de separación es un espejo dicróico.

En la realización de la figura 5, el sistema de detección comprende además un fotodetector configurado para detectar y medir la intensidad de la segunda señal de fotoluminiscencia. Según una realización, el fotodetector del sistema de detección es un fotodiodo o un fotodiodo de avalancha.

5 El dispositivo de la figura 5 está destinado a poner en práctica el mismo método que el de la figura 2 con la excepción que la etapa A comprende además la iluminación de la segunda unión J2 de la célula fotovoltaica con la segunda radiación luminosa L_{2in} a una segunda longitud de onda adaptada para generar una segunda señal de fotoluminiscencia PL2 en dicha segunda unión de la célula fotovoltaica y la etapa A21 comprende además la detección de la segunda señal de fotoluminiscencia y la medición de la intensidad de la segunda señal de fotoluminiscencia.

10 La medición de la intensidad de la segunda señal de fotoluminiscencia permite remontarse a las propiedades eléctricas de la segunda unión de la célula fotovoltaica. Además, esta medición se realiza simultáneamente a la medición del desfase entre la amplitud de la primera radiación luminosa incidente y la amplitud de la primera señal de fotoluminiscencia PL1. Así, es posible caracterizar simultáneamente y de manera independiente la primera unión y la segunda unión de la célula fotovoltaica.

REIVINDICACIONES

1. Método para medir *in situ* el tiempo de vida de portadores minoritarios en un material semiconductor (E_c) que comprende al menos una primera unión (J_1) midiendo una primera señal de fotoluminiscencia (PL1), comprendiendo dicho método:

A. iluminar al menos la primera unión (J_1) del material semiconductor (E_c) con una primera radiación luminosa (L_{1in}) emitida a una pluralidad de intensidades medias I_{1i} , $i \in [1, m]$ y a una primera longitud de onda adaptada para generar una primera señal de fotoluminiscencia (PL1) en dicha primera unión del material semiconductor;
para cada $i \in [1, m]$ se realizan las subetapas que consisten en:

A1-calcular la tasa de fotogeneración G_i de portadores de carga;
A2-modular dicha primera radiación luminosa sucesivamente a una pluralidad $n > 1$ de frecuencias de modulación distintas ω_j , $j \in [1, n]$
y para cada $j \in [1, n]$:

A21-detectar la primera señal de fotoluminiscencia (PL1) y medir el desfase ϕ_{ij} entre una amplitud de la primera radiación luminosa incidente (L_{1in}) y una amplitud de la primera señal de fotoluminiscencia (PL1)
A3-calcular el tiempo de vida de portadores minoritarios τ_i a partir de medidas de dicho desfase ϕ_{ij} , con $j \in [1, n]$;
A4-calcular la densidad de portadores minoritarios Δn_i a partir del tiempo de vida de los portadores minoritarios τ_i y de la tasa de fotogeneración G_i

B. determinar una función continua, denominada primera función, representativa de la evolución del tiempo de vida de portadores minoritarios en función de la densidad de portadores minoritarios a partir de los valores determinados durante la etapa A4,

C. calcular un valor del tiempo de vida de portadores minoritarios corregido para dicha pluralidad de intensidades medias, efectuándose dicho cálculo a partir de la derivada de la primera función, del cálculo del tiempo de vida de portadores minoritarios y de la tasa de fotogeneración,

D. determinar una función continua, denominada segunda función, que calcula el tiempo de vida de portadores minoritarios corregido en función de la densidad de portadores minoritarios, a partir de los valores del tiempo de vida de portadores minoritarios corregido determinados en la etapa C.

2. Método según la reivindicación anterior, en el que el material semiconductor comprende además una segunda unión (J_2) de ancho de banda prohibida superior al ancho de la banda prohibida de la primera unión y en el que:

- la etapa A comprende además la iluminación de la segunda unión, con una segunda radiación luminosa (L_{2in}) a una segunda longitud de onda adaptada para generar una segunda señal de fotoluminiscencia (PL2) en dicha segunda unión del material semiconductor;

- la etapa A21 comprende además la detección de dicha segunda señal de fotoluminiscencia y la medición de la intensidad de la segunda señal de fotoluminiscencia.

3. Método según la reivindicación anterior en el que, durante la iluminación, la segunda longitud de onda es inferior a la primera longitud de onda y la segunda radiación luminosa es absorbida por la segunda unión del material semiconductor cuando la primera radiación luminosa atraviesa la segunda unión para ser absorbida por la primera unión.

4. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se repiten al menos las etapas A a A4 varias veces durante un procedimiento de tratamiento del material semiconductor.

5. Dispositivo (Disp) para medir *in situ* el tiempo de vida de portadores minoritarios en un material semiconductor (E_c) que comprende al menos una primera unión (J_1) midiendo una primera señal de fotoluminiscencia (PL1), comprendiendo dicho dispositivo:

- al menos una primera fuente láser (SL1) que emite una primera radiación luminosa (L_{1in}) a una primera longitud de onda, configurada para emitir una radiación láser a una pluralidad de intensidades medias distintas I_{1i} con $i \in [1, m]$ y configurada para modularse sucesivamente a una pluralidad de frecuencias de modulación distintas ω_j con $j \in [1, n]$ y configurada para iluminar una primera unión del material semiconductor de modo que se genere una primera señal de fotoluminiscencia (PL1) en dicha primera unión (J_1) del material semiconductor;

- un sistema de detección (Det) conectado a dicha primera fuente láser (SL1), adaptado para detectar la primera señal de fotoluminiscencia (PL1) y medir desfases ϕ_{ij} , entre la amplitud de cada

primera radiación luminosa incidente ($L1_{in}$) de intensidad I_{l1} y de frecuencia de modulación ω_j y la amplitud de la primera señal de fotoluminiscencia (PL1) asociada;

- una unidad de tratamiento (UT) conectada al sistema de detección adaptada para:

- 5
 - calcular, para cada intensidad media distinta I_{1i} de la primera radiación luminosa, la tasa de fotogeneración G_i de portadores de carga minoritarios;
 - calcular, para cada intensidad media I_{1i} distinta de la primera radiación luminosa, el tiempo de vida de portadores minoritarios τ_i a partir de las medidas del desfase ϕ_{ij} ;
 - 10
 - calcular, para cada intensidad media I_{1i} distinta de la primera radiación luminosa, la densidad de portadores minoritarios Δn_i a partir del tiempo de vida de los portadores minoritarios τ_i y de la tasa de fotogeneración G_i ;
 - ajustar una función continua, denominada primera función, que calcula el tiempo de vida de los portadores minoritarios en función de la densidad de portadores minoritarios para la pluralidad de intensidades medias distintas de la primera radiación luminosa
 - 15
 - calcular valores del tiempo de vida de portadores minoritarios corregido, efectuándose dicho cálculo a partir de la derivada de la primera función, del cálculo del tiempo de vida de portadores minoritarios y de la tasa de fotogeneración,
 - determinar una función continua, denominada segunda función, que calcula el tiempo de vida de portadores minoritarios corregido en función de la densidad de portadores minoritarios a partir de los valores del tiempo de vida de portadores minoritarios corregido calculados.
 - 20
 6. Dispositivo según la reivindicación 5, en el que el sistema de detección comprende al menos un amplificador de detección síncrona.
 - 25
 7. Dispositivo según una cualquiera de las dos reivindicaciones anteriores que comprende:
 - una segunda fuente láser (SL2) que emite una segunda radiación luminosa ($L2_{in}$) a una segunda longitud de onda, estando configurada dicha segunda fuente láser para iluminar una segunda unión (J2) del material semiconductor, de ancho de banda prohibida superior al ancho de la banda prohibida de la primera unión y para generar una segunda señal de fotoluminiscencia (PL2) en dicha segunda unión del material semiconductor,
 - 30
 - un componente óptico de separación (Sep) adaptado para separar espacialmente la primera señal de fotoluminiscencia y la segunda señal de fotoluminiscencia; estando además configurado dicho sistema de detección para detectar dicha segunda señal de fotoluminiscencia y medir la intensidad de la segunda señal de fotoluminiscencia.
 - 35
 8. Dispositivo según la reivindicación anterior, en el que la primera fuente y la segunda fuente láser están configuradas de modo que la segunda longitud de onda sea inferior a la primera longitud de onda y la segunda radiación luminosa sea absorbida por la segunda unión del material semiconductor cuando la primera radiación luminosa atraviese la segunda unión para ser absorbida por la primera unión.
 - 40
 9. Dispositivo según una cualquiera de las dos reivindicaciones anteriores, en el que el sistema de detección comprende al menos un fotodetector.

Figura 1

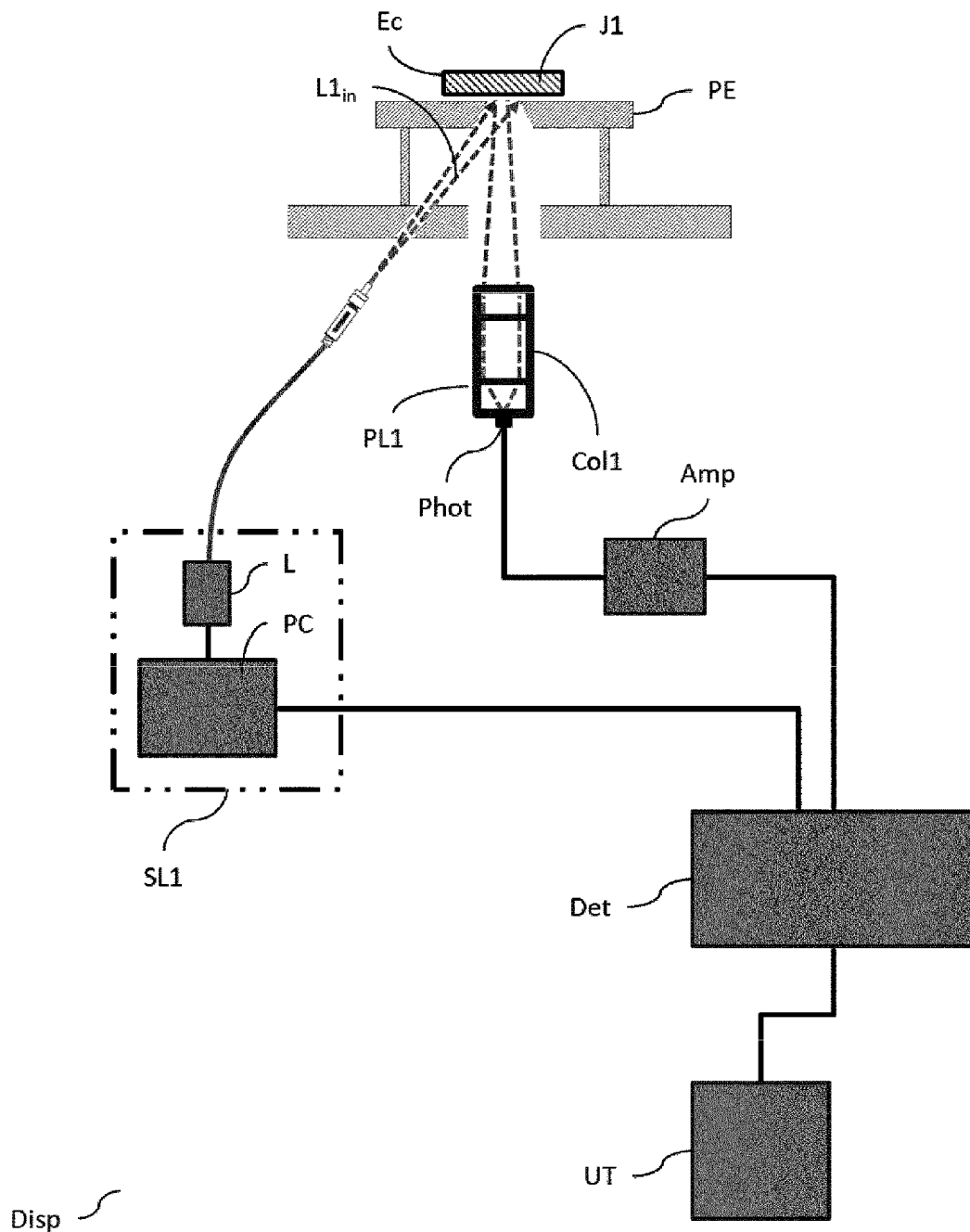


Figura 1

Figura 2

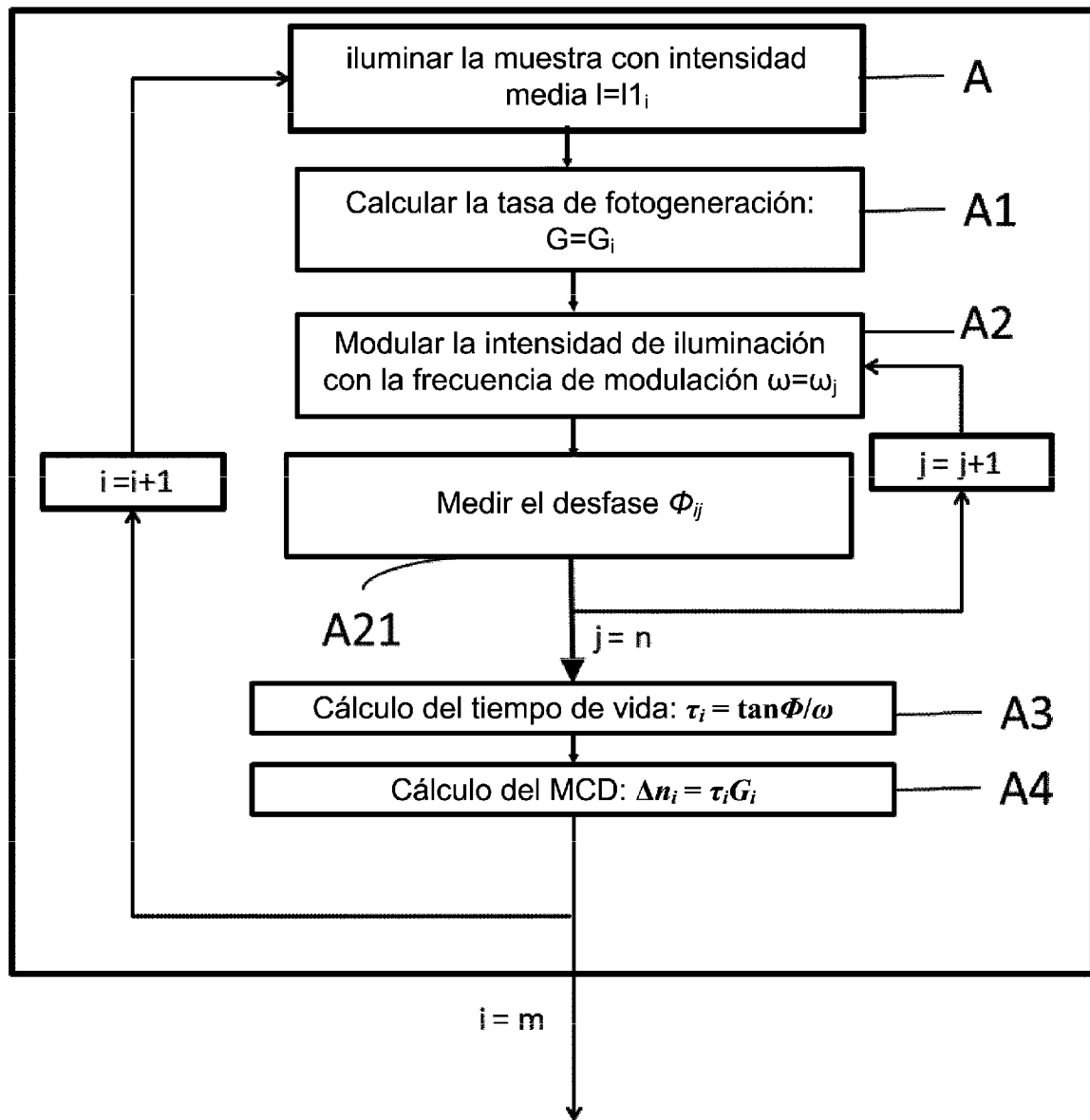


Figura 2

Figura 3

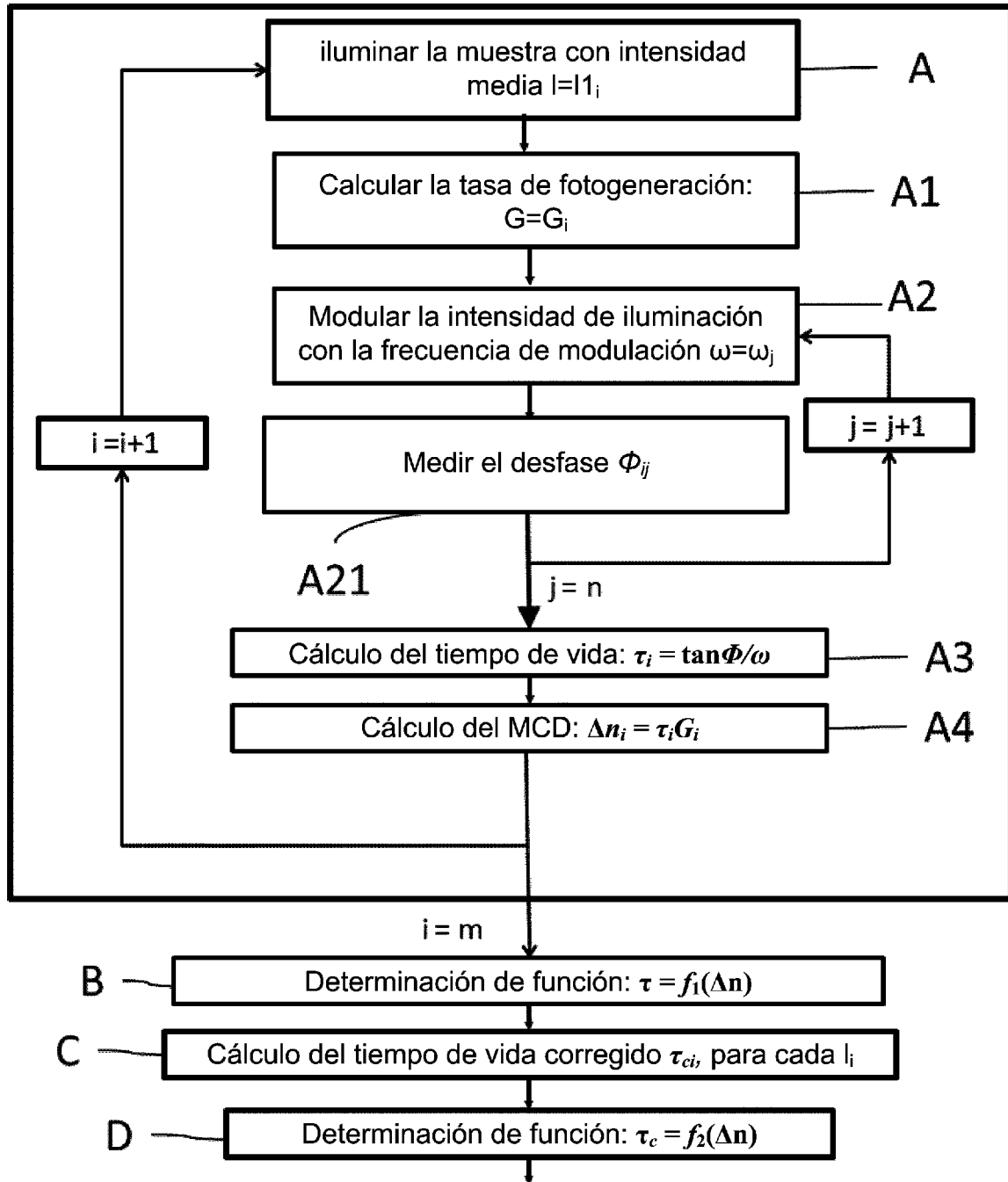


Figura 3

Figura 4

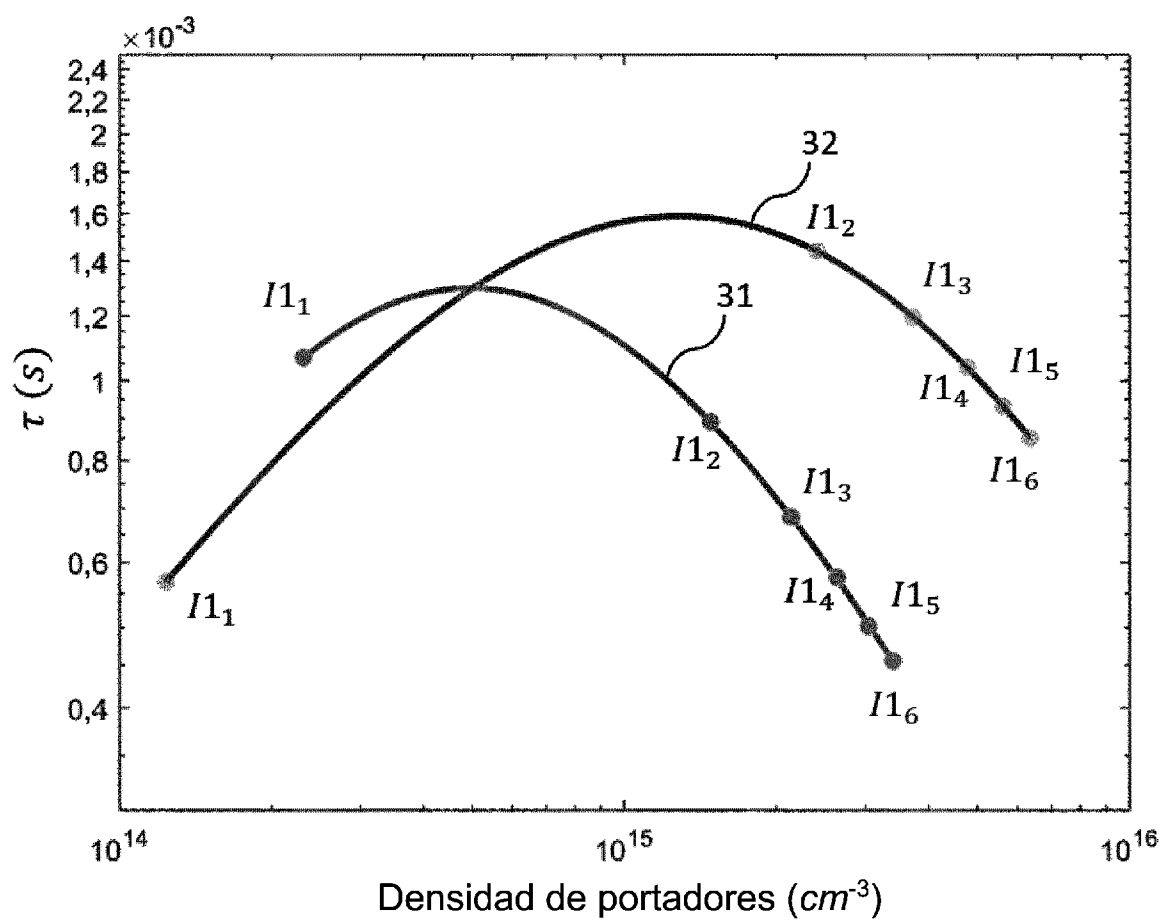


Figura 4

Figura 5

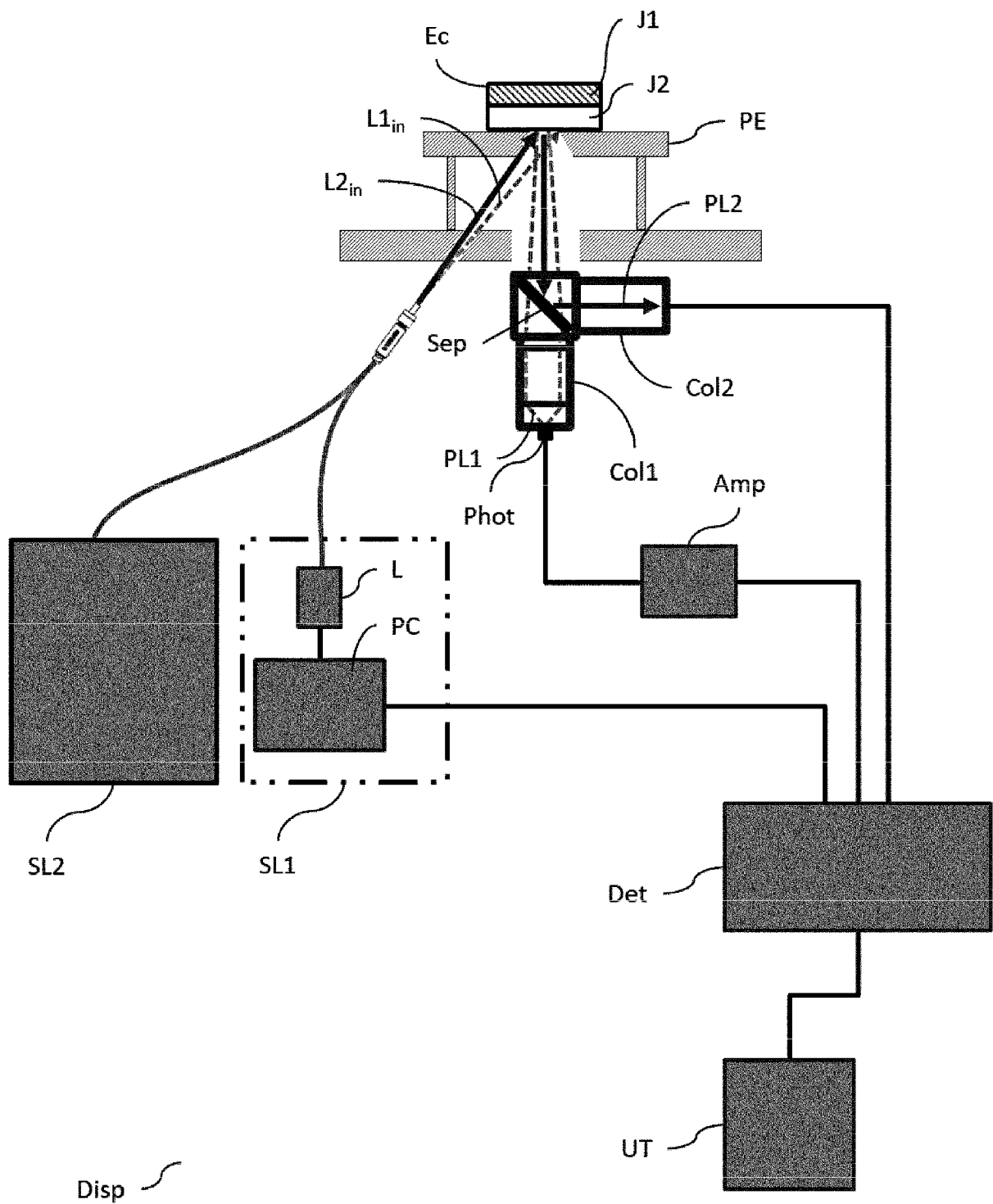


Figura 5