



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 346 614**

⑫ Número de solicitud: 200801231

⑬ Int. Cl.:
H01L 31/0216 (2006.01)
H01L 31/0236 (2006.01)

⑭

PATENTE DE INVENCION

B1

⑮ Fecha de presentación: **29.04.2008**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **18.10.2010**

Fecha de la concesión: **21.09.2011**

⑰ Fecha de anuncio de la concesión: **03.10.2011**

⑱ Fecha de publicación del folleto de la patente:
03.10.2011

⑲ Titular/es: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)** (Titular al 90 %)
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES
Universidad Politécnica de Madrid (Titular al 5 %) y
Universidad de Pavia (Titular al 5 %)

⑳ Inventor/es: **Postigo Resa, Pablo Aitor;**
Martínez Rodríguez, Luis Javier;
Rodríguez Alija, Alfonso;
Briones Fernández-Pola, Fernando;
González Díez, María Yolanda;
González Sotos, Luisa;
Andreani, Lucio;
Galli, Matteo;
Luque López, Antonio;
Martí Vega, Antonio;
Algora del Valle, Carlos;
Galiana, Beatriz y
Prieto González, Iván

㉑ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

㉒ Título: **Uso de material modificado en su topografía superficial en dispositivos que generen una corriente eléctrica a partir de luz incidente.**

㉓ Resumen:

Uso de material modificado en su topografía superficial en dispositivos que generen una corriente eléctrica a partir de luz incidente.

La presente invención se basa en el hecho observado por los inventores, de que la modificación de la topografía superficial de materiales, mediante la fabricación de una red ordenada de cavidades rellenas de otro material, con diferente índice de refracción, genera bandas fotónicas en la superficie del material, que alteran el índice de refracción del material sobre el que están fabricadas. Esa variación del índice de refracción permite, en función del ángulo de incidencia y la longitud de onda de la luz, favorecer o inhibir la transmisión y reflexión de la luz. En base a esta nueva propiedad observada, se ha modificado la topografía de una célula solar mediante la fabricación de una red ordenada de cavidades rellenas de aire, y se ha comprobado una mayor generación de corriente eléctrica a partir de luz incidente que en una célula solar de iguales características pero sin modificación de la topografía superficial.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Uso de material modificado en su topografía superficial en dispositivos que generen una corriente eléctrica a partir de luz incidente.

Sector de la técnica

La presente invención se enmarca dentro del sector de la tecnología física y la microelectrónica. Más concretamente, la presente invención se refiere tanto a la fabricación de nuevos materiales con una mayor transmisión de la luz, como a su aplicación en dispositivos que generan una corriente eléctrica a partir de la luz incidente, como foto-detectores, células solares y dispositivos termo-fotovoltaicos.

Estado de la técnica

Existen numerosos dispositivos que transforman la energía procedente de la luz que incide sobre ellos, en energía eléctrica. En estos dispositivos un incremento de la cantidad de luz que llega al interior del material semiconductor produce un aumento en la corriente eléctrica generada. Por ello se han utilizado numerosos procedimientos para fomentar la transmisión de luz en estos materiales y reducir la pérdida de luz por reflexión sobre su superficie, como la fabricación de capas antirreflectantes o la estructuración de la superficie.

La utilización de capas antirreflectantes permite que una mayor cantidad de luz penetre en el material sobre el cual están depositadas. Estas capas deben de tener el espesor y el índice de refracción adecuado para que se produzca una interferencia constructiva y se evite la pérdida de luz por reflexión. Estas condiciones de interferencia constructiva sólo se verifican en un rango pequeño de ángulos, con lo que esta tecnología sólo funciona cuando los rayos de luz inciden dentro de un ángulo pequeño, que suele estar por debajo de 30° respecto a la normal.

En el caso de la estructuración, se crea una rugosidad en la superficie del material favoreciendo la reflexión múltiple de la luz en la superficie, de forma que una mayor cantidad de luz acaba penetrando en el material. La rugosidad creada tiene dos efectos complementarios: el primero es reducir la cantidad de luz reflejada por la superficie, mientras que el segundo consiste en incrementar el camino óptico total que recorre la luz dentro del material. Es una técnica habitualmente usada en células solares, en las que un camino óptico más largo da lugar a un incremento en la eficiencia en que la luz se transforma en electricidad.

En general, la luz incidente sobre un material, semiconductor o no, puede transmitirse al interior del mismo, reflejarse o absorberse. El grado de transmisión, absorción o reflexión depende de las propiedades intrínsecas del material, en concreto de su índice de refracción η y de su coeficiente de absorción k , y, en general, estos valores no son fácilmente manipulables. La frecuencia ω de la luz que viaja en el interior del material obedece una relación denominada relación de dispersión:

$$\omega = c / \eta k$$

donde $\kappa = 2 \pi / \lambda$ es el denominado vector de onda de la luz incidente y λ es la longitud de onda y η es el índice de refracción. Esta relación se verifica para materiales homogéneos en composición. Cuando una onda plana incide sobre un material homogéneo, su reflexión, refracción y transmisión vienen dadas por la ley de Snell y por los coeficientes de Fresnel (Couny, F., F. Benabid, *et al.* (2007). "Reduction of fresnel back-reflection at splice interface between hollow core PCF and single-mode fiber". *Photonics Technology Letters* 19(13-16): 1020-1022). Cuando el material deja de ser homogéneo y se convierte en periódico se originan bandas para fotones o bandas fotónicas (Ohtaka, K. (1979). "Energy-band of photons and low energy photon diffraction" *Physical Review B* 19(10): 5057-5067 1979). En este caso la luz que se transmite al interior del material viaja dentro del mismo con un índice de refracción que viene dado por las bandas fotónicas, donde $\omega = \omega(k)$ y se verifica que:

$$\frac{\partial \omega}{\partial k} = \frac{c}{n}$$

Como ahora el índice de refracción es una función complicada de la frecuencia y de la dirección de incidencia (k), su valor va a variar de acuerdo a estas dos magnitudes. Esto puede permitir la introducción de luz en el material con ángulos superiores al de reflexión total, para ciertas frecuencias, o inhibir otras longitudes de onda, que no se propagarán dentro del material.

El método aquí descrito difiere de los anteriores mencionados y de cualquier otro conocido, ya que se basa en razones físicas completamente diferentes, supone una nueva aplicación de las bandas fotónicas como método, para incrementar la transmisión de luz hacia el interior de materiales, especialmente materiales semiconductores.

Descripción de la invención

Breve descripción

5 Un aspecto de la presente invención es el uso del material cuya topografía superficial se ha modificado mediante la fabricación de una red ordenada de cavidades rellenas de otro material con diferente índice de refracción, en adelante material modificado de la invención, en dispositivos que generan una corriente eléctrica a partir de luz incidente.

10 Un aspecto preferente de la presente invención es el uso del material modificado de la invención, en el que la red de cavidades está rellena de aire con índice de refracción igual a 1, en dispositivos que generan una corriente eléctrica a partir de luz incidente.

Otro aspecto de la presente invención es el uso del material modificado de la invención en células solares, fotodetectores y aparatos termofotovoltaicos.

15 Otro aspecto de la presente invención es un dispositivo caracterizado porque comprende el material modificado de la invención y una célula solar, de forma que el material modificado de la invención se deposita sobre la superficie del panel fotovoltaico de la célula solar.

20 Otro aspecto de la presente invención es un dispositivo caracterizado porque comprende el material modificado de la invención y un fotodetector, de forma que el material modificado de la invención se deposita sobre la superficie del fotodetector.

25 Otro aspecto de la presente invención es un dispositivo caracterizado porque comprende el material modificado de la invención y un aparato termofotovoltaico, de forma que el material modificado de la invención se deposita sobre la superficie del aparato termofotovoltaico.

Otro aspecto de la invención es una célula solar, fotodetector o aparato termofotovoltaico en los que se ha modificado la topografía superficial del mismo según las características del material de la invención.

30

Descripción detallada

35 La presente invención se basa en el hecho, observado por los inventores, de que la modificación de la topografía superficial de materiales, mediante la fabricación de una red ordenada de cavidades rellenas de otro material, con diferente índice de refracción, produce una alteración de la reflexión, transmisión y refracción de la luz, para diferentes longitudes de onda y ángulos de incidencia, en el material. Esta red ordenada de cavidades genera bandas fotónicas en el plano de la superficie del material, las cuales alteran el valor del índice de refracción del material sobre el que están fabricadas. La variación del valor del índice de refracción superficial permite, en función del ángulo de incidencia y de la longitud de onda de la luz, favorecer o inhibir la transmisión y reflexión de la luz.

45 Esta propiedad que presentan los materiales modificados, mediante la red ordenada de cavidades en su topografía superficial, es totalmente novedosa, siendo los inventores de la presente invención los primeros en observarla y en medir la alteración de la transmisión en dichos materiales (tal y como muestra la figura 4), y plantea nuevos usos de este tipo de materiales modificados.

En base a esta nueva propiedad observada, un aspecto de la presente invención es el uso del material cuya topografía superficial se ha modificado mediante la fabricación de una red ordenada de cavidades rellenas de otro material con diferente índice de refracción, en adelante material modificado de la invención, en dispositivos que generan una corriente eléctrica a partir de luz incidente.

50 La fabricación de este tipo de materiales modificados está descrita en artículos publicados con anterioridad (Alija, A. R., L. J. Martínez, *et al.* (2005). "Tuning of spontaneous emission of two-dimensional photonic crystal microcavities by accurate control of slab thickness". *Applied Physics Letters* 86(14)) y se basa en la eliminación del material del interior de las cavidades mediante el ataque anisotrópico por haces de iones reactivos. Estos materiales han sido caracterizados previamente (A. R. Alija, L. J. Martínez, J. Sánchez-Dehesa, P. A. Postigo, M. Galli, A. Politi, M. Patrini, L. C. Andreani, C. Seassal, and P. Viktorovitch, "Theoretical and experimental study of the Suzuki-phase photonic crystal lattice by angle-resolved photoluminescence spectroscopy", *Optics Express* 15 (2) 704-713 (2007)), pero nunca antes se había planteado su uso en dispositivos que generen corriente eléctrica a partir de la irradiación luminosa.

65 Un aspecto preferente de la presente invención es el uso del material modificado de la invención, en el que la red de cavidades está rellena de aire con índice de refracción igual a 1, en dispositivos que generan una corriente eléctrica a partir de luz incidente.

Otro aspecto preferente de la presente invención es el uso de un material semiconductor como material modificado de la invención, en dispositivos que generen una corriente eléctrica a partir de luz incidente.

ES 2 346 614 B1

Un aspecto más preferente de la presente invención es el uso de un material semiconductor III-V como material modificado de la invención en dispositivos que generen una corriente eléctrica a partir de luz incidente.

Una realización particular de la presente invención es el uso InP o bien InGaP como material semiconductor modificado de la invención en dispositivos que generen una corriente eléctrica a partir de luz incidente.

Un aspecto preferente de la invención es el uso del material modificado de la invención en el que las cavidades están espaciadas regularmente en forma de red bidimensional.

Un aspecto preferente de la invención es el uso del material modificado de la invención en el que la separación entre los centros de las cavidades es superior a 50 nm.

En el ejemplo 1, las cavidades son circulares, con simetría triangular, tienen un radio de 144 nm. y una separación de 450 nm entre sus centros.

El hecho de que estos materiales alteren la reflexión, refracción y transmisión de la luz los hace particularmente interesantes en aplicaciones que utilizan la luz solar, para la generación de electrones, especialmente células solares, fotodetectores y aparatos termofotovoltaicos, en los que una mayor transición de la luz optimiza la eficiencia eléctrica de los mismos.

Por tanto, otro aspecto de la presente invención es el uso del material modificado de la invención en células solares, fotodetectores y aparatos termofotovoltaicos.

Por debajo del material modificado de la invención o contenido en el mismo, se puede situar otro aparato que utilice la luz para la generación de electrones, como una célula solar o un fotodetector. Estos se verán influenciados por el dispositivo situado inmediatamente encima, favoreciendo o disminuyendo la entrada de luz en el mismo. La integración de ambos dispositivos puede hacerse bien de forma directa, usando un mismo material para toda la estructura (integración monolítica como la usada en : "Solid-source molecular beam epitaxy for monolithic integration of laser emitters and photodetectors on GaAs chips", P.A. Postigo, S. S. Choi, W. D. Goodhue, and C. G. Fonstad, Applied Physics Letters 77 (24) 3842-3844 (2000), o bien usando una técnica indirecta de unión o pegado entre ambos, como la unión de obleas por unión anódica. (Kovacs, G.T.A.; Maluf, N.I.; Petersen, K.E., "Bulk micromachining of silicon", Proceedings of the IEEE Volume 86, Issue 8, Aug. 1998 Page(s):1536 - 1551) u otras.

Por tanto, otro aspecto de la presente invención es un dispositivo caracterizado porque comprende el material modificado de la invención y una célula solar, de forma que el material modificado de la invención se deposita sobre la superficie del panel fotovoltaico de una célula solar.

Un aspecto preferente de la presente invención es un dispositivo que comprende una lámina de material de fosfuro de Galio e Indio (InGaP) modificado mediante una red periódica de cavidades, y una célula solar de Germanio, de forma que el material de InGaP se deposita sobre la célula solar de Germanio (Ge) tal y como se indica en el ejemplo 2.

El espesor de la lámina de Ge del ejemplo 2 es de 150 um con una orientación cristalina (111) y la red de cavidades de la lámina de InGaP tiene simetría triangular con cavidades de forma circular de 200 nm de radio, una separación de 600 nm entre centros y una profundidad de 200 nm.

Otro aspecto de la presente invención es un dispositivo caracterizado porque comprende el material modificado de la invención y un fotodetector, de forma que el material modificado de la invención se deposita sobre la superficie del fotodetector.

Otro aspecto de la presente invención es un dispositivo caracterizado porque comprende el material modificado de la invención y un aparato termofotovoltaico, de forma que el material modificado de la invención se deposita sobre la superficie del aparato termofotovoltaico.

También puede darse el caso en el que la topografía superficial del propio material de la célula solar, fotodetector o aparato termofotovoltaico se modifique con la red de cavidades detallada.

Por tanto, otro aspecto de la invención es una célula solar, fotodetector o aparato termofotovoltaico en los que se ha modificado la topografía superficial del mismo según las características del material de la invención.

Descripción de las figuras

Figura 1.- Esquema del dispositivo para modificar la reflexión y la transmisión de la luz en un material mediante la generación de bandas para fotones. Consiste en una lámina de material (1) semiconductor, con una serie de cavidades con forma circular, espaciadas regularmente en forma de red bidimensional con simetría triangular. Esta estructura se deposita sobre la superficie de un aparato que puede ser una célula solar, un fotodetector, o un aparato termofotovoltaico (2).

Figura 2.- Esquema de la estructura de bandas fotónicas para el dispositivo de la Figura 1, calculado mediante el método de modos guiados (Gerace, D. and L. C. Andreani (2005). "Low-loss guided modes in photonic crystal waveguides". Optics Express 13(13): 4939-4951). En el eje vertical se representan frecuencias normalizadas $\omega a/2\pi c$, donde a es el parámetro de la red ordenada de cavidades, y en el eje horizontal se representa la componente del vector de onda k paralela al plano x-y del dispositivo para cada dirección de la red recíproca del plano. En función de las dimensiones y forma de las cavidades del dispositivo (1) de la Figura 1 la luz con frecuencia normalizada $\omega a/2\pi c$ que se introduce en el material (2) de la Figura 1 pasa a tener un vector de onda con una componente paralela al plano del dispositivo dada por estas bandas y que permite definir unívocamente el ángulo de incidencia sobre el dispositivo para una frecuencia normalizada determinada.

Figura 3.- A) medida experimental de la Reflexión para luz polarizada TE y TM con energía entre 0.5 y 2.0 eV incidente sobre un dispositivo como el material (2) de la Figura 1. Está formado por una lámina de material semiconductor (InP) de 270 nm de espesor sin perforaciones de ningún tipo. La medida se realiza para diferentes ángulos de incidencia de la luz sobre la lámina, entre 0° (incidencia normal) y 60°.

B) medida experimental de la Reflexión para luz con energía entre 0.5 y 2.0 eV incidente sobre una lámina de semiconductor (InP) de 270 nm de espesor con cavidades circulares dispuestas en una red ordenada de simetría triangular como la indicada en la Figura 1, con separaciones entre centros de 450 nm y cavidades de radio 144 nm. La medida se realiza para diferentes ángulos de incidencia de la luz sobre la lámina, entre 0° (incidencia normal) y 60°.

Figura 4.- A) medida experimental de la Transmisión para luz polarizada TE y TM con energía entre 0.5 y 2.0 eV incidente sobre un dispositivo como el (1) de la Figura 1. Está formado por una lámina de semiconductor (InP) de 270 nm de espesor sin cavidades de ningún tipo. La medida se realiza para diferentes ángulos de incidencia de la luz sobre la lámina, entre 0° (incidencia normal) y 60°.

B) medida experimental de la Transmisión para luz polarizada TE y TM con energía entre 0.5 y 2.0 eV incidente sobre una lámina de semiconductor (InP) de 270 nm de espesor con cavidades circulares dispuestas en una red ordenada de simetría triangular como la indicada en la Figura 1, con separaciones entre centros de círculos de 450 nm y radios de 144 nm. La medida se realiza para diferentes ángulos de incidencia de la luz sobre la lámina, entre 0° (incidencia normal) y 60°.

Figura 5.- Fotografía de una célula solar como la descrita. La célula de forma circular está inscrita en un cuadrado que actúa como contacto eléctrico. El diámetro de la superficie expuesta es de unos 6 mm.

Figura 6.- Fotografía del dispositivo formado por la célula solar y una lámina de material InGaP modificado con una red de cavidades.

Figura 7.- Fotografía mediante microscopía de haz de electrones de la superficie del dispositivo formado por la célula solar y la lámina del material InGaP modificado con una red de cavidades.

Figura 8.- Curva EQE medida sobre una célula solar sin lámina de material InGaP modificado (línea continua) y una célula con material InGaP modificado con una red de cavidades (línea punteada) a temperatura ambiente. Como se observa, en el segundo caso la curva EQE es entre un 10% y un 20% mayor, dependiendo del rango espectral.

Ejemplo de realización de la invención

Ejemplo 1

Fabricación de dispositivo formado por lámina de InP con red ordenada de cavidades depositada sobre un sustrato transparente

Se detalla un dispositivo como el que aparece en la Fig. 1. Está formado por una lámina de material semiconductor Fosforo de Indio (InP) con un espesor de 270 nm. Esta lámina de InP se ha depositado en un reactor de epitaxia por haces moleculares sobre un sustrato comercial (fabricado por AXT Corp.) del mismo compuesto (InP). Entre el sustrato y la lámina de InP de 270 nm se ha depositado mediante el mismo procedimiento una fina capa de 50 nm de espesor de la aleación ternaria $\text{In}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{As}$ que actuará como capa de sacrificio en el proceso de transferencia a sustrato de vidrio. Sobre la superficie del material epitaxial fabricado se deposita a 300°C una capa de 200 nm de óxido de silicio no estequiométrico (SiO_x) mediante un aparato de deposición en fase vapor asistido por plasma. Sobre esta capa se deposita una resina tipo polimetilmetacrilato (PMMA A-4, fabricado por Microchem Corp.) por centrifugación a 5000 rpm durante 30 segundos. Sobre esta resina se realiza un proceso de litografía de alta resolución por haz de electrones. En este proceso se ilumina la resina con un haz de electrones con una energía de 30 keV y una dosis de 100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. El haz de electrones expone la resina en las zonas que corresponden a la red de cavidades con forma circular que se desea perforar en la lámina de InP. La resina es inmersa en un revelador (metil-isobutil ketona: H_2O en proporción 5:1) que disuelve el PMMA en las zonas donde el haz de electrones ha incidido, correspondientes a las futuras cavidades de la lámina de InP. A continuación, el material semiconductor es eliminado del interior de las cavidades mediante ataque anisotrópico por haces de iones reactivos utilizando como máscara la capa de óxido de silicio. Este método proporciona la posibilidad de aumentar la profundidad de ataque hasta alcanzar los 270 nm o

profundidades mayores, el ataque del óxido de silicio se realiza en un aparato de haces de iones reactivos asistido por resonancia electrónica ciclotrón. Los gases usados son nitrógeno (N_2) y freón (CHF_3) en un caudal de 2 ml/min y 5.6 ml/min, 450 eV de energía de aceleración y 250 eV de energía de extracción. La energía usada para la activación del plasma es de 300 W y su frecuencia de 2,41 GHz Mhz. La intensidad del campo magnético es de 980 G. La presión es de $P=6 \times 10^{-6}$ mTorr. Una vez realizado la transferencia del patrón de cavidades a la capa de oxido de silicio, se utiliza dicha capa para transferir el patrón a la lámina de InP mediante un aparato de ataque por iones reactivos. Los gases involucrados son metano (CH_4) con un caudal de 5 sccm e hidrógeno (H_2) con un caudal de 30 sccm. La presión del proceso es $P=20$ mT y la potencia de 300 W en un plasma generado por radiofrecuencia a 13,56 MHz, y su duración es de 1 minuto. El sustrato no se refrigera en ningún momento. Este proceso genera un polímetro hidrocarbonado que se deposita dentro de las cavidades y reduce la verticalidad de los laterales de los mismos. Para conseguir una perfecta verticalidad de los laterales en estas cavidades es necesario un proceso de ciclado de oxígeno que hemos desarrollado específicamente. Este proceso consiste en la eliminación por combustión del polímetro residual mediante ataque por plasma de oxígeno (O_2). Tras cada minuto del ataque anterior metano-hidrógeno y después de vaciar y purgar las líneas de gases, se introduce O_2 (50 sccm) a una presión total de $P=20$ mTorr y se genera plasma con 200 W de potencia durante un tiempo de 15 segundos. A continuación se vuelven a limpiar y purgar las líneas de gases y se repite el primer ataque con CH_4 y H_2 . El ciclado de ambos procesos (metano-hidrógeno y oxígeno) se repite hasta alcanzar la profundidad de 270 nm.

Por debajo de este dispositivo o contenido en el mismo, se puede situar otro aparato que utilice la luz para la generación de electrones, como una célula solar o un foto-detector.

En el ejemplo aquí detallado la lámina de semiconductor está depositada, en lugar de sobre una célula solar o un foto-detector, sobre un sustrato transparente, que es un vidrio de alta calidad en este caso, con el objetivo de poder realizar la medida no sólo de su reflectancia sino también de su transmisión, para lo cual es necesario utilizar un sustrato transparente en la región espectral de medida sobre el que la lámina perforada tiene que ser depositada. Para ello se pega la lámina a un sustrato de vidrio (porta para microscopio óptico ThermoShandon, UK) mediante un pegamento óptico (Norland 77, Norland Inc), cuyo curado se realiza mediante el uso de una lámpara de luz ultravioleta. El pegado se realiza dispensando una gota de pegamento sobre la lámina de vidrio, se extiende y se coloca la muestra encima sin realizar presión alguna, simplemente con el propio peso de la muestra, y prestando especial cuidado a que la parte del sustrato de la muestra (sustrato de InP de unas 300 μm de espesor) no quede cubierta por el pegamento. El proceso de curado del pegamento se realiza en dos etapas. En la primera realizamos un precurado de 1 minuto. Una vez terminado, se comprueba que la lámina de vidrio no se ha pegado a la superficie del porta sobre el que se sitúa dentro de la lámpara de ultravioleta. Posteriormente se realiza el curado por un tiempo de 45 minutos. Una vez curado el pegamento se elimina el InP del sustrato de la muestra. Para ello se usa una mezcla de HCl y H_2O (4:1) con HCl al 37%. Para que el ataque químico resulte más selectivo entre el InP y la aleación ternaria $In_{0,48}Ga_{0,52}As$ (el ataque se frena en esta capa), la mezcla se enfría a 1°C. Para reducir al máximo las tensiones entre las capas de distintos materiales al enfriar de forma repentina, la muestra se enfría a la misma temperatura previamente a introducirla en la mezcla. Se considera finalizado el ataque (tiempo de duración entorno a una hora y media) cuando se observa que ya no hay reacción, es decir, no salen burbujas del proceso y la muestra presenta una superficie sin rugosidad, espejada y con un color anaranjado. Para parar el ataque la muestra se sumerge durante 1 minuto en agua destilada. El secado de la misma se realiza con extremo cuidado mediante nitrógeno seco a baja presión.

La lámina de semiconductor perforada de la manera indicada presenta bandas para fotones. La Figura 2 muestra el diagrama de bandas para fotones (puntos rojos) calculado para este ejemplo mediante el método de expansión de modos guiados descrito en (L.C. Andreani and M. Agio, "Intrinsic diffraction losses in photonic crystal waveguides with line defects", Appl. Phys. Lett. 82, 2011 (2003)). Este diagrama proporciona la relación de dispersión de la luz, es decir, la frecuencia de la luz que puede viajar dentro de la lámina. Para cada dirección del plano contenido en la lámina, se vera reflejada una onda incidente sobre la misma en un determinado ángulo, de acuerdo a como varía la componente de su vector de onda paralela al plano de la lámina. Como esta componente viene dada por las bandas para fotones, la reflexión se verá alterada de acuerdo a estas bandas como esta descrito en (M. Galli, M. Agio, L. C. Andreani, M. Belotti, G. Guizzetti, F. Marabelli, M. Patrini, P. Bettotti, I. Dal Negro, Z. Gaburro, L. Pavesi, A. Lui, P. Bellutti, "spectroscopy of photonic bands in macroporous silicon photonic crystals", Phys. Rev. B 65, 113111 (2002)) y otros.

La Figura 3 muestra los espectros de reflectancia, con valores entre 0 y 1, de esta lámina para diferentes longitudes de onda y diferentes ángulos de incidencia. Para ello se ha utilizado un equipo de medida de la reflectancia en ángulo variable como el descrito en ("Measurement of photonic mode dispersion and linewidths in silicon-on-insulator photonic crystal slabs", Galli, M.; Bajoni, D.; Belotti, M.; Paleari, F.; Patrini, M.; Guizzetti, G.; Gerace, D.; Agio, M.; Andreani, IC.; Peyrade, D.; Chen, y. selected areas in communications, iee Journal on volume 23, issue 7, July 2005 page(s): 1402 - 1410).

En este aparato de medida el dispositivo es iluminado mediante una lámpara de amplio espectro que se focaliza a través de un objetivo 10x (apertura numérica $NA = 0.26$) formando un ángulo variable con la normal a la muestra. El sistema experimental está compuesto por dos discos acoplados. Dichos discos se deslizan de forma independiente sobre distintos sistemas de rodamientos, controlando la muestra y el detector. Las medidas de reflectancia y transmisión se realizan en una configuración θ - 2θ variando la posición angular θ de la muestra y la del detector (2θ) en pasos de 10°. El control angular de ambos brazos se realiza de forma automatizada.

Se representan en la Figura 3 este tipo de medidas para las polarizaciones TE y TM (modos transversal eléctrico y transversal magnético respectivamente) en los paneles a y c. Además se representan el mismo tipo de medidas realizadas en la misma lámina pero en una zona sin cavidades (paneles b y d). Se puede observar cómo los espectros de reflectancia para ambos tipos de lámina (con y sin cavidades) son claramente diferentes, para cada longitud de onda y para cada ángulo de incidencia.

En la Figura. 4 se representa la medida de la transmisión en la misma lámina para las polarizaciones TE y TM. Para poder realizar estas medidas ha sido necesaria la preparación de la lámina perforada como se ha indicado. Se observa cómo los espectros de transmisión para los dos tipos de lámina (con y sin cavidades) son claramente diferentes, para cada longitud de onda y para cada ángulo de incidencia. Esto significa que la lámina con cavidades transmite la luz de una forma diferente a la lámina sin cavidades, para cada longitud de onda y para cada ángulo de incidencia. De esta forma un dispositivo situado inmediatamente por debajo de esta lámina podría funcionar de forma más eficiente, si el diseño de la red de cavidades es óptimo, ya que se puede introducir luz para ángulos o longitudes de onda diferentes a los de un material homogéneo e isotrópico, que viene dados por la ley de Snell.

Ejemplo 2

Fabricación de dispositivo formado por una lámina de InGaP con una red ordenada de cavidades depositada sobre una célula solar de Ge y su uso como célula solar modificada

Se detalla un segundo ejemplo de dispositivo que consiste en una célula solar con una lámina de material InGaP modificado con una red ordenada de cavidades. La célula solar es un sustrato de germanio (Ge) de espesor 150 μm , con orientación cristalina (111) y desorientación de 6°. Sobre este sustrato se ha depositado una lámina de fosfuro de galio e indio (InGaP) depositada mediante deposición química en fase vapor a partir de fuentes metal-orgánicas (MOCVD). La lámina de InGaP tiene un espesor de 900 nm y está dopada tipo-*p* mediante Zn con una concentración de portadores de $p = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Sobre este material se han realizado unos contactos eléctricos mediante una tecnología de contactos óhmicos basados en Au. La célula consta de una superficie expuesta a la luz sin Au rodeada de una zona cubierta por Au que actúa como contacto eléctrico. La Fig. 5 muestra una fotografía de una célula solar como la descrita. El diámetro de la superficie expuesta es de unos 1,6 mm.

La red de cavidades se realiza como se indica a continuación. Sobre la capa de InGaP se deposita una resina sensible a los electrones (PMMA A-4 950K, Microchem) y se realiza una litografía por haz de electrones para definir una red periódica de simetría triangular con círculos de radio 200 nm y separación 600 nm. Para cubrir un área extensa se utilizan campos de litografía de forma cuadrada de unas 200 x 200 μm^2 separados entre sí unas 20 μm . Una vez revelada de la misma forma que lo detallado anteriormente, se realiza la indentación de las cavidades mediante haces de iones reactivos (RIBE) utilizando Ar acelerado a 500 eV. La profundidad alcanzada es de 200 nm. La Fig. 6 muestra una fotografía del dispositivo fabricado. La Fig. 7 muestra otra fotografía mediante microscopía de haz de electrones del mismo dispositivo realizado, a una ampliación mayor.

Se han obtenido medidas de la curva intensidad-voltaje (I-V) y de la eficiencia cuántica externa (EQE) del dispositivo fabricado.

La curva I-V medida sobre el dispositivo célula solar-lámina InGaP modificada con red de cavidades no cambia respecto a la curva I-V célula solar. Esto indica que la célula solar no sufre ningún daño en sus propiedades eléctricas debido al proceso de fabricación de las cavidades de la lámina InGaP depositada en su superficie.

La eficiencia cuántica (EQ) es una medida muy importante en células solares ya que proporciona información sobre la cantidad de corriente que da una célula solar cuando se ilumina con luz de una determinada longitud de onda. La eficiencia cuántica externa (EQE) se define como el número de electrones por segundo que produce el dispositivo dividido entre el número de fotones por segundo que incide en el mismo. La Fig. 8 muestra una imagen de la curva EQE medida sobre una célula solar con lámina de InGaP modificada con la red de cavidades y una célula solar sin lámina de InGaP a temperatura ambiente. Como se observa, para el primer caso, la curva EQE es entre un 10% y un 20% mayor, en un amplio rango espectral. Esto indica que el dispositivo que consiste en una célula solar con una lámina de InGaP modificada con una red ordenada de cavidades convierte la luz a electrones con mayor eficiencia que sin ella, que es el objetivo que se pretende demostrar en esta patente.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de material modificado en su topografía superficial mediante la fabricación de una red de cavidades rellenas de otro material con un índice de refracción diferente, en dispositivos para la generación de corriente eléctrica a partir de una luz incidente.
2. Uso del material según reivindicación 1 **caracterizado** por que la red de cavidades del material están rellenas de aire con índice de refracción igual a 1.
- 10 3. Uso del material según las reivindicaciones anteriores **caracterizado** por ser un material semiconductor.
4. Uso del material según la reivindicación 3 **caracterizado** por ser un material semiconductor III-V.
- 15 5. Uso del material según la reivindicación 3 **caracterizado** porque el material semiconductor es InP, o bien InGaP.
6. Uso del material según las reivindicaciones anteriores en el que las cavidades están espaciadas regularmente en forma de red bidimensional.
- 20 7. Uso del material según la reivindicación 5 **caracterizado** porque las cavidades están separadas al menos 50 nm entre sus centros.
8. Uso del material mencionado en la reivindicaciones anteriores en células solares, fotodetectores y aparatos termofotovoltaicos.
- 25 9. Dispositivo **caracterizado** porque comprende el material mencionado en las reivindicaciones 1-6 y una célula solar, de forma que el material se deposita sobre la superficie de la célula solar.
10. Dispositivo según la reivindicación 8 **caracterizado** porque la célula solar es un sustrato de Germanio (Ge) y la lámina de material depositado en su superficie es de fosfuro de Galio e Indio (InGaP).
- 30 11. Dispositivo **caracterizado** porque comprende el material mencionado en las reivindicaciones 1-6 y un fotodetector, de forma que el material se deposita sobre la superficie del fotodetector.
- 35 12. Dispositivo **caracterizado** porque comprende el material mencionado en las reivindicaciones 1-6 y un aparato termo-fotovoltaico, de forma que el material se deposita sobre la superficie del aparato.
13. Dispositivo **caracterizado** por ser una célula solar o fotodetector en el que se ha modificado la topografía superficial del mismo según las características del material mencionado en las reivindicaciones 1-6.
- 40

45

50

55

60

65

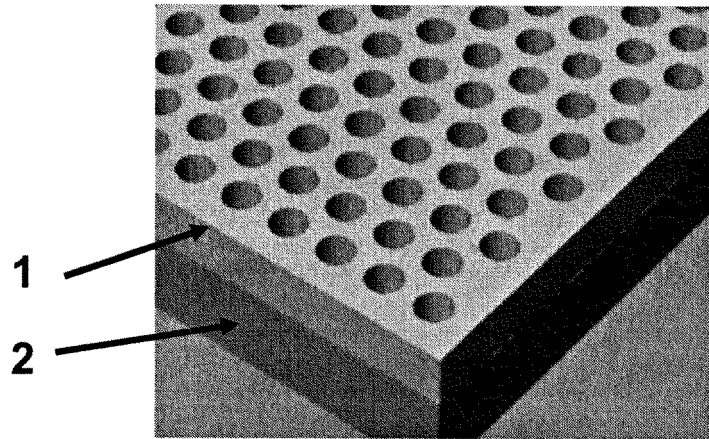


Fig. 1

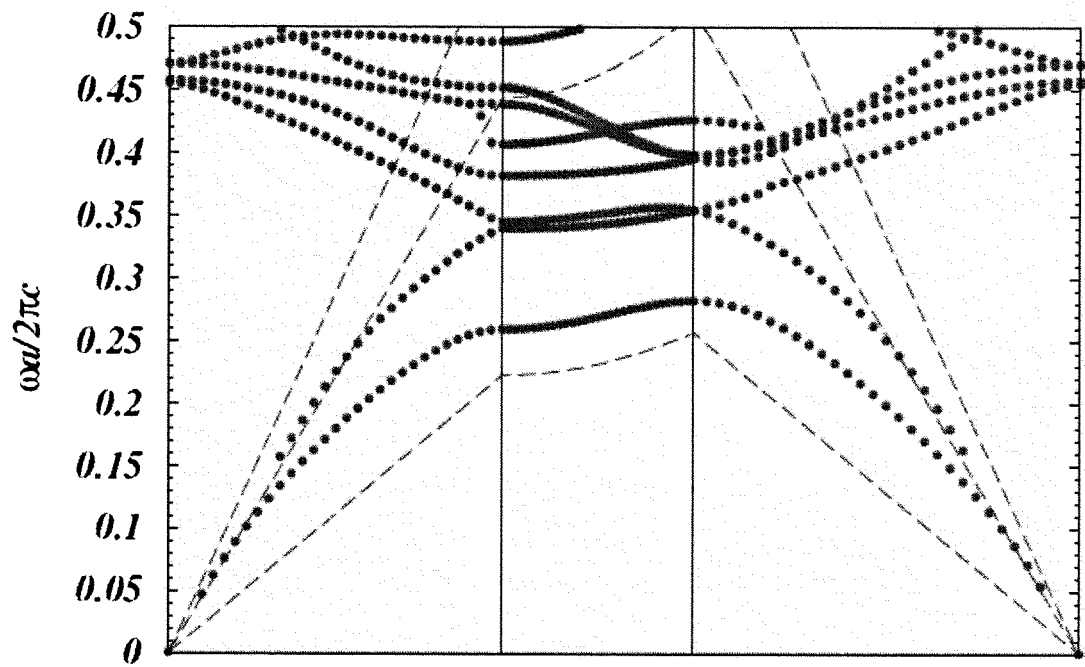


Fig. 2

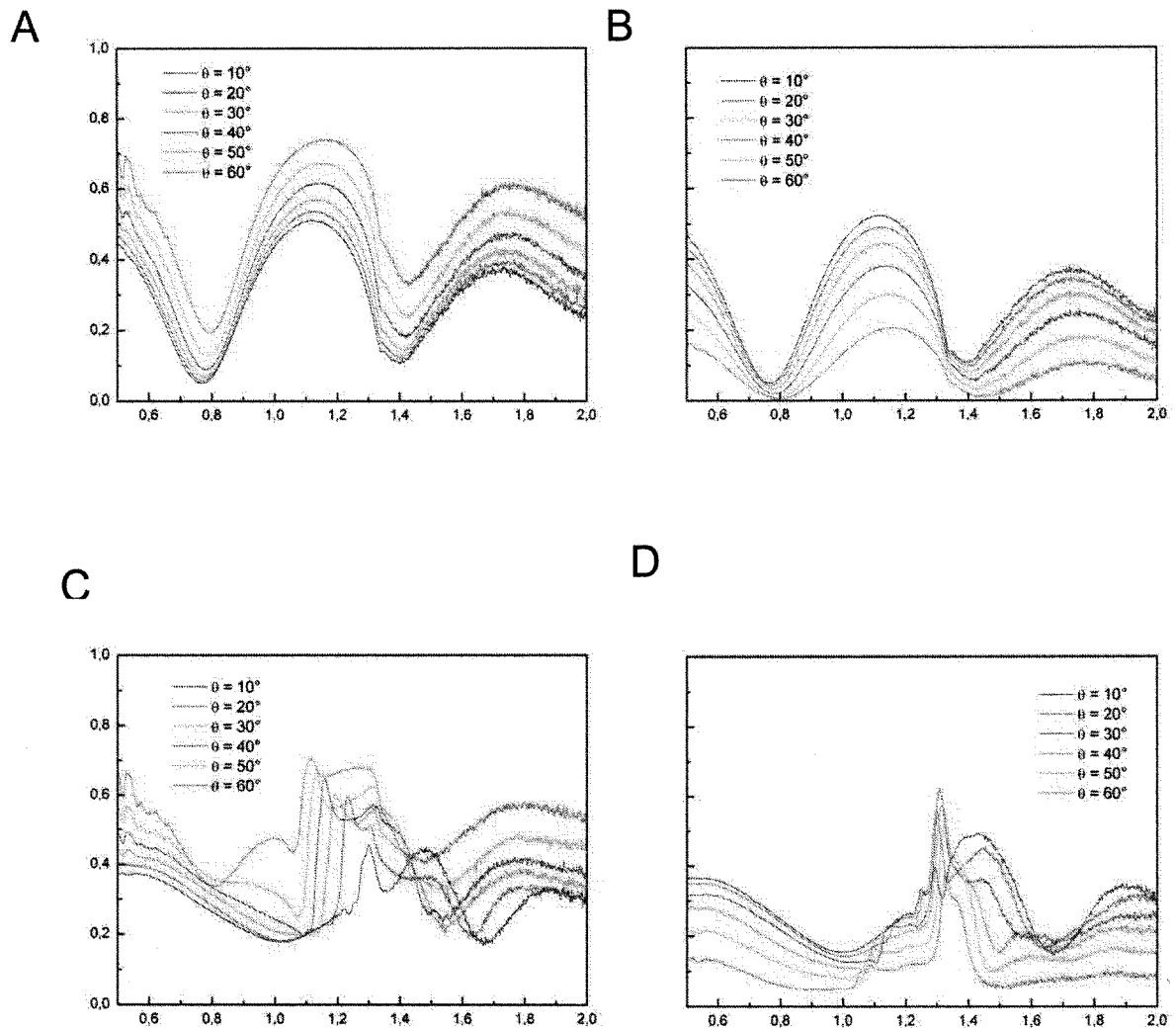


Fig. 3

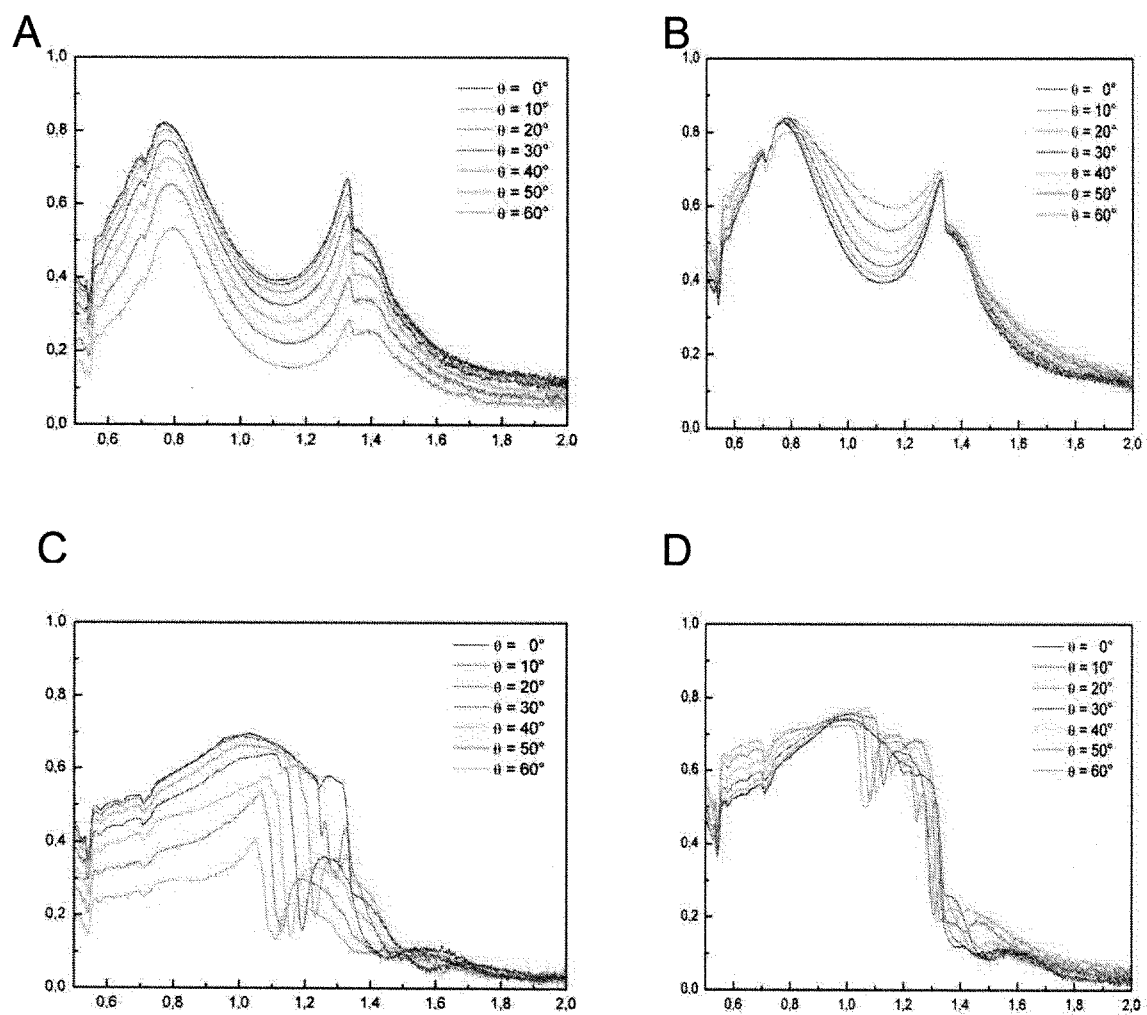


Fig. 4

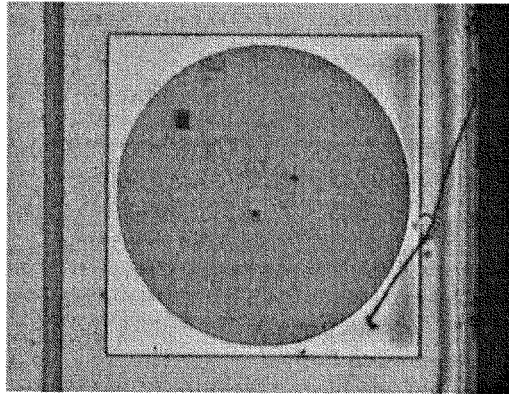


Fig. 5

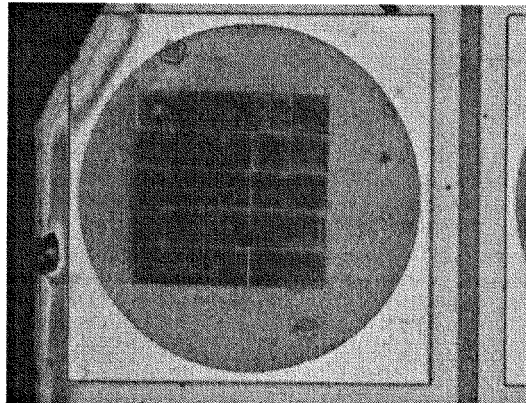


Fig. 6

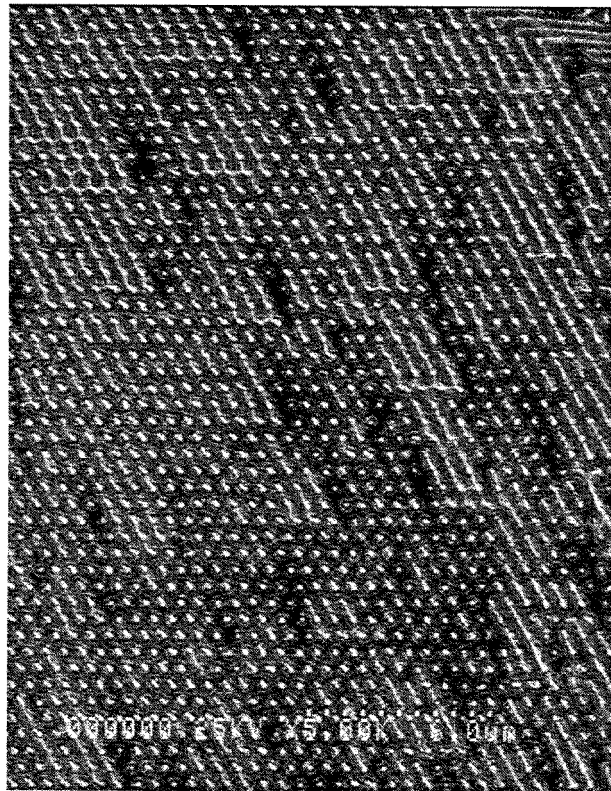


Fig. 7

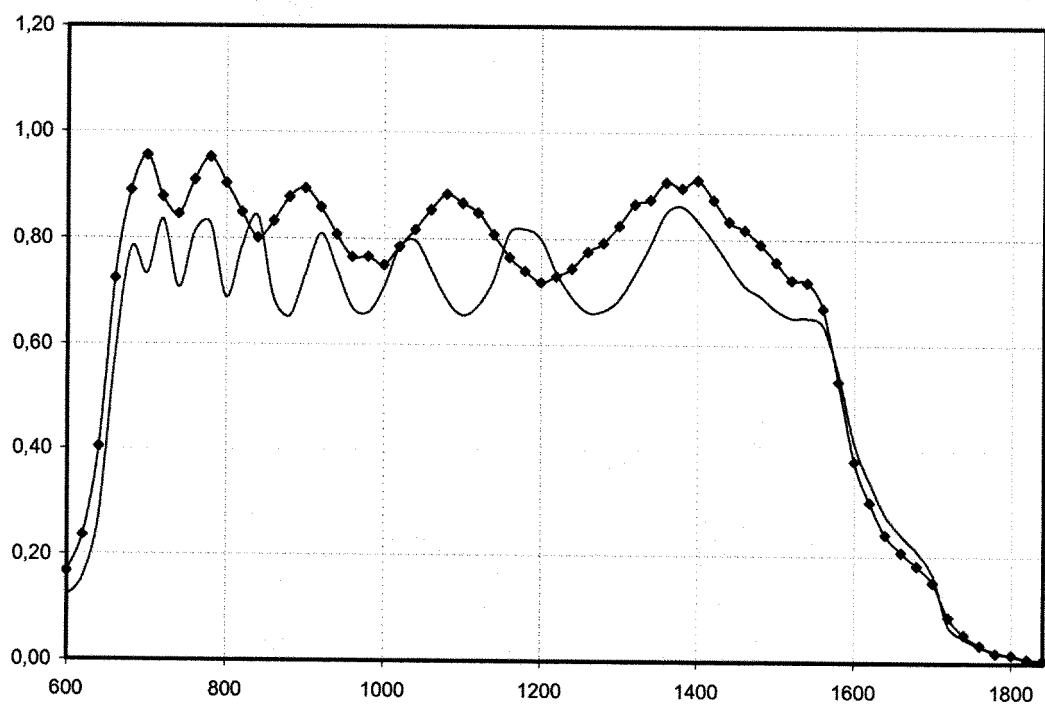


Fig. 8



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 346 614

⑫ Nº de solicitud: 200801231

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 29.04.2008

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.: **H01L 31/0216** (2006.01)
H01L 31/0236 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑯ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 20070235072 A1 (BERMEL, P. et al.) 11.10.2007, resumen; párrafos [0004]-[0007],[0014]-[0016],[0022]-[0014]; figuras 2A,2B,4A,4B.	1-13
A	US 20020040727 A1 (STAN, M. et al.) 11.04.2002, resumen; párrafos [0003]-[0005],[0019]-[0021],[0026]; figuras 1,2.	1-5,8,10
A	US 20070000536 A1 (YI, Y. et al.) 04.01.2007, resumen; párrafos [0004]-[0007],[0014]-[0019]; figuras 1,2,4.	1-5,7-13
A	EP 1010997 A1 (KAWAKAMI, S.) 21.06.2000, resumen; párrafos [0001],[0005]-[0006],[0022],[0075]-[0076]; figuras 1,17.	1-5,7-13
A	HONSBURG, C. & BARNETT, A.: "Light trapping in thin film GaAs solar cells". PROCEEDINGS OF THE PHOTOVOLTAIC SPECIALISTS CONFERENCE, NUEVA YORK, IEEE, US. 07.10.1991, Vol. CONF. 22, páginas 262-267. ISBN 978-0-87942-636-1; ISBN 0-87942-636-5.	

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

01.10.2010

Examinador

O. González Peñalba

Página

1/5

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

H01L, G02B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, INSPEC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 01.10.2010

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	4, 5, 7, 9-13	SÍ
	Reivindicaciones	1-3, 6 y 8	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones		SÍ
	Reivindicaciones	1-13	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión:

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

Consideraciones:

La primera reivindicación de la presente Solicitud recoge de manera genérica el uso de un material modificado en su topografía superficial con la incorporación de una red de cavidades rellenas de otro material con un índice de refracción diferente, en dispositivos para la generación de corriente eléctrica a partir de luz incidente.

Este segundo material se especifica como aire en la reivindicación 2, en tanto que el primero de los materiales implicados en el dispositivo se concreta en su composición en las reivindicaciones 3 a 5, dependientes directa o indirectamente de la primera, en grado progresivo de detalle, desde un semiconductor genérico (reivindicación 3) hasta los compuestos específicos InP o InGaP (reivindicación 5).

Por su parte, la red de cavidades se detalla en su geometría en las reivindicaciones 6 y 7, como una red bidimensional de cavidades equiespaciadas (reivindicación 6) cuyos centros se encuentran a al menos 50 nm de distancia entre sí, y en la reivindicación 8 se concretan los dispositivos de aplicación posibles para tales materiales. Las restantes reivindicaciones se refieren al dispositivo fotorreceptor al que se aplican los materiales de las reivindicaciones anteriores, y dependen de éstas en tanto en cuanto hacen uso de ellos. Así, la reivindicación 9 alude a una célula solar sobre cuya superficie se deposita el material, que pueden ser, respectivamente, de germanio y fosforo de galio e indio (reivindicación 10); la reivindicación 11 se refiere a un fotodetector, con el material depositado igualmente sobre su superficie; y la reivindicación 12 a un aparato termo-fotovoltaico, también con dicho material recubriendo su superficie.

Por último, la reivindicación 13 recoge una estructura en la que la topología de la invención no se aporta en una capa que recubre el dispositivo, sino que se incorpora estructuralmente en su propia superficie.

1. Documentos considerados:

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 2007/0235072 A1	11/10/2007
D02	US 2002/0040727 A1	11/04/2002

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

Se considera que la invención definida en las reivindicaciones 1-3, 6 y 8 de su Solicitud carece de novedad por estar recogida idénticamente en el estado de la técnica. En efecto, considerando el documento D01, citado en el Informe sobre el Estado de la Técnica (IET) con la categoría X para dichas reivindicaciones, como el estado de la técnica más próximo al objeto de la presente invención, se describe en él una célula solar que responde inequívocamente a las características técnicas definidas en dichas reivindicaciones, hasta el punto de que puede expresarse con idéntica redacción: se utiliza en dicha célula solar (caso evidente de dispositivo para la generación de corriente a partir de luz incidente) un material modificado en su topología superficial (capa de material 6, Figura 2A) mediante la fabricación de una red de cavidades (estructura de cristal fotónico 10) de otro material con un índice de refracción diferente. Este material puede ser aire, con un índice de refracción igual a 1 ("huecos de aire", párrafo [0015]). También se menciona expresamente en este documento el material semiconductor que constituye la célula solar (párrafo [0013]), así como la estructura bidimensional para la red de cavidades (cristal fotónico bidimensional; párrafo [0015]). El dispositivo está orientado a células solares, por lo que coincide idénticamente con uno de los usos recogidos en la reivindicación 8; los restantes usos expresados en esta reivindicación 8 se deducen de forma evidente de éste, pues constituyen variantes sobradamente conocidas de un mismo campo tecnológico de aplicación de los materiales fotovoltaicos. Un experto de la técnica probará de manera evidente el comportamiento de cualquier material concebido, por ejemplo, para una célula solar, en fotodetectores, dispositivos termo-fotovoltaicos y otros dispositivos fotoeléctricos que basan su funcionamiento en los mismos principios físicos. De todo lo anterior cabe concluir, por tanto, que el objeto de las mencionadas reivindicaciones carece de novedad con respecto a D01 según en Art. 6 de la LP.

Se considera, además, que las restantes reivindicaciones de su Solicitud, esto es, las reivindicaciones 4, 5, 7 y 9-13, carecen de actividad inventiva por poder deducirse de forma evidente del estado de la técnica por un experto en la materia. Así, por ejemplo, el uso genérico de material semiconductor del grupo III-V es sobradamente conocido en el estado de la técnica de los dispositivos fotovoltaicos, y los casos particulares de estos compuestos (InP e InGaP) recogidos en la reivindicación 5 no son una excepción. Se da una descripción profusa de materiales de uso en dispositivos de conversión fotovoltaica en el documento D02 (también citado en el IET con la categoría A), en el que se recogen estos y otros compuestos con especial atención a los procesos físicos en los que participan dentro de una célula solar. Un experto de la técnica recurrirá, por tanto, de manera evidente a estos compuestos para construir en la práctica un dispositivo de conversión fotovoltaica de composición genérica como el que se describe en D01. Y otro tanto cabe decir del uso del germanio recogido en la reivindicación 10.

Es sabido, por otra parte, que para el funcionamiento de un cristal fotónico se requiere que una magnitud característica de los parámetros geométricos de sus redes sea del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la luz que manejará, y, por tanto, toda condición en cuanto a las magnitudes geométricas de una red fotónica, dentro de las infinitas posibilidades que existen, no es sino una condición sobre las longitudes de onda que se verán afectadas por dicho cristal. Así, la condición mínima de separación entre cavidades mencionada en la reivindicación 7 (al menos 50 nm) es, según esta correspondencia ya conocida, una mera expresión de límite inferior de las longitudes de onda con las que es capaz de operar el dispositivo, en este caso, por encima de 50 nm (zona ultravioleta del espectro, en adelante). No puede ser, por tanto, inventivo establecer un límite dimensional en un parámetro característico de una red fotónica, como es, por ejemplo, la separación entre los centros de sus cavidades, pues, como ya se ha visto, la consecuencia de ello es una mera limitación, ya conocida, del espectro luminoso con el que trabajará. Algo ni inesperado ni sorprendente.

Hoja adicional

Por último, como ya se ha dicho, los diversos tipos de dispositivos recogidos en las reivindicaciones 9-12 son variantes conocidas de un mismo campo tecnológico de aplicación de los materiales de conversión fotovoltaica, y no se aportan en estas reivindicaciones características específicas que permitan distinguirlos de los del estado de la técnica. Así, pues, partiendo de la célula solar con recubrimiento fotónico descrita en D01, un experto en la materia probará de manera evidente el comportamiento de un recubrimiento similar en, por ejemplo, un fotodetector, o en cualquier otro dispositivo de conversión fotovoltaica que requiera o se vea mejorado en su rendimiento por la retención de la luz en su interior. En conclusión, las mencionadas reivindicaciones 4, 5, 7 y 9-13 carece de actividad inventiva con respecto al documento D01, de acuerdo con el Artículo 8 de la LP.