

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 520**

51 Int. Cl.:
H01L 31/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09701376 .7**
96 Fecha de presentación: **07.01.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2250676**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.11.2010**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE UNA ESTRUCTURA COMPUESTA
ESTRATIFICADA FOTOACTIVA.**

30 Prioridad:
09.01.2008 DE 102008004340

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.02.2012

73 Titular/es:
**Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und
Energie GmbH
Hahn-Meitner-Platz 1
14109 Berlin, DE**

72 Inventor/es:
**AGGOUR, Mohammed;
LEWERENZ, Hans-Joachim y
SKORUPSKA, Katarzyna**

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 373 520 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

Procedimiento para la producción de una estructura compuesta estratificada fotoactiva

5 El invento se refiere a un procedimiento para la producción de una estructura compuesta estratificada fotoactiva con un macroabsorbente en forma de un sustrato de silicio dopado y con un gran número de nanoemisores rectificadores en forma de nanoporos provistos de un material de revestimiento, que se encuentran situados sobre el macroabsorbente por lo menos en una capa de óxido, transparente y aislante de la electricidad.

10 En el caso de la producción fotovoltaica de corriente eléctrica o de combustibles, la eficiencia de la conversión de la irradiación solar en corriente eléctrica o en un combustible tiene una importancia decisiva. Con el fin de obtener un rendimiento óptimo, junto a una disminución de las pérdidas por reflexión y recombinación, se pretende en particular una disminución de las pérdidas por sombreado y un mejoramiento de la recolección de luz. Los sombreados de la superficie irradiada con luz aparecen en particular mediante los contactos frontales, mediante la capa conductora transparente, conductora de la electricidad, por ejemplo de ITO, y mediante la capa emisora en el caso de elementos constructivos fotovoltaicos en forma de pilas solares del tipo de Schottky con un contacto de cuerpos sólidos entre la capa semiconductor dopada y una capa metálica rectificadora. Para una transformación eficiente de la energía fotovoltaica entre los contactos de cuerpos sólidos, la capa emisora se aplica por regla general en forma de una capa cerrada, pero en un espesor de capa muy pequeño, sobre la capa semiconductor que trabaja como una base o respectivamente como un absorbente.

ESTADO DE LA TÉCNICA

20 En el documento de solicitud de patente alemana DE 103 47 401 A1 se describe una estructura compuesta estratificada fotoactiva, en la que unos nanoemisores metálicos están dispuestos como revestimientos metálicos en una capa de óxido, nanoestructurada, por el lado orientado hacia la luz de un macroabsorbente que absorbe luz. Los nanoemisores evitan, a causa de sus dimensiones situadas dentro de la región de los nanómetros, un sombreado aminorador de la eficiencia de la capa semiconductor absorbente situada debajo de ellos. A los emisores en el elemento constructivo fotovoltaico les corresponde la misión de recolectar y derivar los portadores minoritarios de cargas que se han producido en la capa semiconductor mediante incidencia de fotones en la zona del contacto de cuerpos sólidos entre el metal y la capa semiconductor absorbente, de manera tal que ellos pueden ser evacuados a través de una capa conductora y de contactos asociados. El contacto de cuerpos sólidos entre un metal y un semiconductor forma una barrera de Schottky, que no necesita ningún dopaje de la capa emisora. Por consiguiente, en el caso de la producción de la estructura compuesta estratificada fotoactiva se suprime la segunda etapa de dopaje, muy costosa, (la primera concierne al dopaje de la capa semiconductor), que debe de ser dopada en alto grado como un proceso realizado a una alta temperatura y también todavía debe de ser colocada con alta exactitud, pero a pesar de todo solamente puede salir de un modo relativamente poco nítido. Unos emisores metálicos con nanodimensiones (comprendidas de manera preferida entre 10 nm y 100 nm) no se conocían hasta ahora a partir del estado de la técnica. La nanoestructuración necesaria es producida de manera preferida mediante una indentación mecánica de la capa de óxido, siendo producida individualmente cada abertura. El grado de la eficiencia depende por consiguiente de la densidad y de la profundidad de las indentaciones incorporadas individualmente. Una nanoestructuración mediante ataque químico es ciertamente también posible, pero en este caso el proceso de producción no es controlable de manera suficiente.

40 A partir de la **PUBLICACIÓN I** "Study of surface morphology of electrochemically etched n-Si electrodes at different anodic potentials" [Estudio de la morfología superficial de electrodos de n-Si atacados electroquímicamente con diferentes potenciales anódicos] de J. Jakubowicz (Cryst. Res. Technol. 38 N° 3-5, 313-319 (2003)) es conocido que aparecen modificaciones de la morfología superficial en el caso de un n-silicio después de una anodización con diferentes estados de tensión eléctrica en una solución de fluoruro de amonio. En el caso de una tensión eléctrica más alta, aparece una formación de óxido de silicio. A 6 V se pueden comprobar de modo continuado oscilaciones de corriente eléctrica junto al electrodo de Si en la solución acuosa de NH₄F. Éstas se atribuyen a la formación y a la disolución cíclicas de óxido de silicio. En este caso la superficie se modifica entre lisa y áspera en dependencia de los picos de corriente eléctrica que aparecen.

50 La formación de nanoporos, organizada espontáneamente, en óxido de silicio en condiciones de oscilación de corriente fotoeléctrica se describe en primer lugar en la **PUBLICACIÓN II** "Self-organized nanostructures on silicon for photovoltaic applications" [nanoestructuras organizadas espontáneamente sobre silicio para aplicaciones fotovoltaicas] de H.J Lewerenz y colaboradores (HMI Annual report [Informe anual del HMI] 2005, páginas 90-91) y siguiendo cronológicamente en el **RESUMEN I** "Nanotopography on self-organized structure formation on silicon" [nanotopografía en una formación de estructura organizada espontáneamente sobre silicio] de K. Skorupska y colaboradores (ECS Meeting [Congreso del ECS] - 2006, Denver, EE.UU 07-12 de Mayo de 2006), en el **RESUMEN II** "Photoactive Metal-Silicon Nanocomposite by Electrochemical Self Organization" [Nanoestructura compuesta fotoactiva de metal-silicio por organización espontánea electroquímica] de K. Skorupska y colaboradores (Resumen 0088 del ECS 210, Noviembre de 2006), en la **PUBLICACIÓN III** "Electrochemically Induced Self-organized Nanostructures on Silicon for Realization of a Novel Nanoemitter Solar Cell Concept" [Nanoestructuras organizadas

espontáneamente, inducidas electroquímicamente sobre silicio para la realización de un nuevo concepto de pila solar con nanoemisores] de K. Skorupska y colaboradores (ECS Trans 2, 1 2007) y en la **PUBLICACIÓN IV** "Photoactive Silicon-Based Nanostructure by Self-Organized Electrochemical Processing" [Nanoestructura fotoactiva basada en silicio por tratamiento electroquímico espontáneamente organizado] de M. Aggour y colaboradores (J. of ECS, 154 (9) H794-H797, 2007).

Las publicaciones mencionadas en último término, en particular la **PUBLICACIÓN IV**, forman el estado de la técnica más próximo para el invento. A partir de todas ellas se conoce un procedimiento para la producción de una estructura compuesta estratificada fotoactiva con un macroabsorbente y con un gran número de nanoemisores en forma de nanoporos provistos de un metal de revestimiento, que se encuentran por lo menos en una capa de óxido, transparente y aislante de la electricidad, sobre el macroabsorbente. En este caso, el procedimiento se realiza en tres etapas y se compone de un primer proceso electroquímico de inmersión de un sustrato de silicio para la generación de una formación de nanoporos organizada espontáneamente en una capa de óxido, de un segundo proceso electroquímico de inmersión para la profundización de la formación de nanoporos, organizada espontáneamente, en el sustrato de silicio, y de un tercer proceso electroquímico de inmersión para la deposición de un metal en la nanoestructuración profundizada. A partir de las publicaciones mencionadas se conoce sin embargo exclusivamente una producción de la formación de nanoporos, organizada espontáneamente, en un electrolito que contiene fluoruro, que se basa en el efecto de la oscilación de corriente (foto)eléctrica en una capa de óxido que ha crecido en la zona anódica. En el caso de la oscilación de corriente (foto)eléctrica, junto a electrodos de silicio en un electrolito que contiene fluoruro de amonio a un potencial anódico de aproximadamente +6 V se forma un óxido, cuyo espesor fluctúa periódicamente de modo integral (es decir a lo largo de la superficie total del electrodo) según sea la fase de la oscilación cronológica. A pesar de una densidad media de óxido de aproximadamente 8 nm hasta 10 nm fluye una corriente fotoeléctrica. Se pudo mostrar que la corriente se realiza por el hecho de que el óxido tiene unos nanoporos hacia abajo hasta llegar a la capa semiconductor, los cuales están rellenos con el electrolito. De esta manera se establece un contacto capaz de conducir la electricidad entre el electrolito y el sustrato de silicio y bajo la tensión eléctrica aplicada fluye una corriente eléctrica. El número y el diámetro de los orificios individuales en la capa de óxido varían con la respectiva fase de la corriente eléctrica fluyente (el óxido "respira") y por consiguiente se pueden ajustar con exactitud).

El aprovechamiento de una porosidad que ha crecido de una manera espontáneamente organizada en una capa de óxido estableció un nuevo concepto para la producción de nanoemisores con dimensiones pequeñísimas. Mediante la nanoestructuración organizada espontáneamente se suprime totalmente una colocación de elementos nanoestructurados individuales, por ejemplo por indentación. En tal caso, a pesar de todo se puede escoger y ajustar deliberadamente la densidad media de la nanoestructuración, la cual se establece preferiblemente a partir del número, de la colocación y de los diámetros de poros individuales en la capa porosa de óxido. De esta manera se consigue una cobertura diferente de las superficies (zonas con por ejemplo muchos poros, zonas con menos poros o incluso sin ningún poro, grandes diámetros de poros, pequeños diámetros de poros, un diámetro medio de poros situado en la región menor que 50 nm). En particular, la cobertura de las superficies que se escoge puede ser adaptada de una manera sencilla a la calidad del material semiconductor utilizado. A pesar de este proceso realizado a baja temperatura, organizado espontáneamente, bien controlable, que ya se ha madurado mucho, mediante su empleo es posible una producción en gran superficie, escalonable y barata de corriente eléctrica o de combustibles (en particular de H₂, O₂ y metanol) pero en el caso de pilas solares que se basan en la estructura compuesta estratificada fotoactiva se comprueban solamente unos grados de rendimiento efectivos de por debajo de un 7 %.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El **PROBLEMA** para el presente invento ha de verse por lo tanto en indicar un procedimiento para la producción de una estructura compuesta estratificada fotoactiva con un macroabsorbente en forma de un sustrato de silicio y con un gran número de nanoemisores en forma de nanoporos provistos de un metal de revestimiento, que se encuentran situados por lo menos en una capa de óxido, transparente y aislante de la electricidad, sobre el macroabsorbente, del tipo descrito al comienzo, con el que se pueda producir una estructura compuesta estratificada fotoactiva, que haga posibles unos grados de rendimiento en la transformación de energía con dos contactos de cuerpos sólidos de manifestamente más que un 7 %. En tal caso, deben conservarse las ventajas descritas del procedimiento de acuerdo con el prefacio, en particular la realización a baja temperatura exclusiva y barata, así como la posibilidad de producción de estructuras compuestas estratificadas escalonables, de gran superficie. La **SOLUCIÓN** para este problema se puede deducir de la reivindicación de procedimiento. Unas modificaciones ventajosas se muestran en las respectivas reivindicaciones subordinadas.

El procedimiento conforme al invento se clasifica a su vez en tres tramos de procedimiento de tipo químico en húmedo, aplicables también en una gran superficie, que se llevan a cabo de un modo atemperado a baja temperatura y barato. Las etapas individuales del procedimiento en los tramos del procedimiento se diferencian sin embargo de una manera relevante con respecto de las conocidas etapas del procedimiento. En particular, en el caso del procedimiento conforme al invento, se pasa por las etapas del procedimiento seguidamente expuestas, siendo aplicados todos los mencionados potenciales frente a un electrodo saturado de calomelanos.

La primera etapa del procedimiento sirve para la producción de los nanoporos. En este tramo del procedimiento, en un proceso de estructuración organizado espontáneamente, los nanoporos son producidos en una capa de óxido, que asimismo en esta etapa del procedimiento crece sobre el sustrato de silicio, la cual posteriormente acoge a los nanoemisores. Para esto, un sustrato de silicio no tratado - que posteriormente forma el macroabsorbente en la estructura compuesta estratificada - es sumergido en un primer baño de inmersión con una solución de electrolito que contiene ftalatos a un potencial catódico de reposo. En tal caso, tiene importancia decisiva la presencia de los ftalatos en el electrolito. Después de la inmersión del sustrato de silicio no tratado en el electrolito que contiene ftalatos a un potencial catódico de reposo previamente establecido, el potencial es aumentado hasta llegar un potencial anódico previamente establecido, en cuyo caso bajo iluminación constante se ajusta una corriente fotoeléctrica constante. En tal caso, el potencial anódico que se ha de ajustar puede ser conocido a partir de un ensayo previo con parámetros idénticos, en particular con un sustrato de silicio. Sin embargo, también se puede registrar una curva característica de corriente fotoeléctrica en función de la tensión eléctrica durante la elevación del potencial en el caso de una irradiación constante de luz, y entonces no se necesita un conocimiento previo de los parámetros del procedimiento. Si el gráfico registrado entra en una fase horizontal, entonces es que se ha alcanzado la apropiada zona del potencial anódico y crece allí sobre el sustrato de silicio una capa de óxido aislante de la electricidad con una distribución organizada espontáneamente de los nanoporos. En esta zona con una corriente fotoeléctrica constante, el sustrato de silicio previamente tratado se extrae desde el primer baño de inmersión. En tal caso, el momento de la extracción determina el espesor del óxido que ha crecido, que puede ser ultrafino en el caso del procedimiento conforme al invento, en una región de solamente 1 nm, y asimismo determina la densidad y el tamaño de los nanoporos allí resultantes.

Si los nanoporos producidos se encuentran solamente en la capa de óxido, de manera tal que resultan unos contactos de cuerpos sólidos junto a la interfase entre la capa de óxido y el sustrato de silicio, esto condiciona una forma de realización, muy valiosa desde un punto de vista electrónico, del sustrato de silicio, para que los portadores minoritarios de cargas producidos en la capa semiconductor por incidencia de fotones se desplacen a través de toda la capa semiconductor sin recombinación y puedan alcanzar a los contactos de cuerpos sólidos. En el caso de un material semiconductor de menor valor desde un punto de vista electrónico y por consiguiente importantemente más barato, sin embargo, las longitudes medias de difusión de los portadores de cargas son mucho más pequeñas y se llega a unas recombinaciones en la capa semiconductor antes de que se alcancen los contactos de cuerpos sólidos. Por lo tanto, es muy ventajosa una extensión de los nanoporos hasta llegar al sustrato del semiconductor. De esta manera se puede emplear también un material peor desde el punto de vista electrónico con pequeñas longitudes de difusión, por ejemplo de un silicio poli- o respectivamente microcristalino, lo cual disminuye considerablemente los costos de producción de la capa de la estructura compuesta fotoactiva.

Por lo tanto, la segunda etapa del procedimiento sirve para la profundización de los nanoporos en la capa de óxido dentro del sustrato de silicio, que se encuentra situado debajo. Para esto, el sustrato de silicio previamente tratado es sumergido en un segundo baño de inmersión con una solución alcalina de electrolito. Durante la inmersión se lleva a cabo una primera medición cronoamperométrica para la determinación del momento óptimo de la extracción. En el caso de la medición cronoamperométrica se registra un perfil cronoamperométrico de la evolución de la corriente de electrolisis junto al sustrato de silicio como electrodo de trabajo a lo largo del tiempo a un potencial aplicado constante. Puesto que esta medición se efectúa sin ninguna iluminación, la corriente de electrolisis que se establece corresponde a la corriente oscura del sistema de capas de la estructura compuesta. Si se ajusta una corriente oscura decreciente con un potencial catódico constante, ha llegado el intervalo de tiempo óptimo para una extracción del sustrato de silicio tratado entremedias. En tal caso, el momento exacto de la extracción en el intervalo de tiempo óptimo determina la profundidad de los nanoporos en el sustrato de silicio.

El tercer tramo del procedimiento sirve para el revestimiento con un metal de los nanoporos profundizados con un metal rectificador para el dopaje del sustrato de silicio utilizado, que constituye una barrera de Schottky para el material semiconductor, para la producción de los nanoemisores. Para esto, el sustrato de silicio tratado entremedias es sumergido en un tercer baño de inmersión con un electrolito redox que contiene el ion del metal del revestimiento. También en el caso de este proceso de inmersión se lleva a cabo sincrónicamente una segunda medición cronoamperométrica. El sustrato de silicio tratado finalmente es extraído luego en el intervalo de tiempo óptimo a partir del tercer baño de inmersión, en el que se muestra una corriente oscura decreciente con un potencial catódico constante. En tal caso, el momento exacto de la extracción en el intervalo de tiempo óptimo determina el espesor de los revestimientos metálicos y la propagación en forma de islotes de los depósitos metálicos sobre la capa de óxido en torno a los nanoporos. Con la tercera etapa del procedimiento, la estructura compuesta estratificada está en estado terminado de tratar y se puede transformar ulteriormente por ejemplo en una pila solar. De manera preferida, también se puede llevar a cabo con anterioridad todavía una etapa de atemperamiento para la descomposición de las tensiones internas y para el mejoramiento de la morfología del óxido (se obtienen mejores propiedades aisladoras) y de las propiedades interfaciales electrónicas en la estructura compuesta estratificada. Otros detalles acerca del procedimiento de acuerdo con el invento se han de tomar de la parte especial de la descripción.

En el primer tramo del procedimiento para la producción de una capa de óxido sobre el sustrato de silicio con una distribución organizada espontáneamente de los nanoporos, es esencial la utilización de una solución de electrolito

que contenga ftalatos en el baño de inmersión. Como ftalatos se designan las sales y los ésteres de los ácidos ftálicos (en la mayor parte de los casos ácido orto-ftálico = ácido 1,2-benceno-dicarboxílico) con diferentes alcoholes. La parte predominante de los ftalatos producidos industrialmente en grandes cantidades, se utiliza como agentes plastificantes para materiales sintéticos tales como un PVC (poli(cloruro de vinilo)), una nitrocelulosa o un caucho vulcanizado sintético. Los representantes más importantes de los ftalatos son ftalato de dioctilo (DOP, el producto de esterificación del ácido orto-ftálico con 2-etil-hexanol, denominación alternativa: ftalato de dietil-hexilo, DEHP) y ftalato de diisononilo (DINP), los ftalatos de dimetilo, dietilo o dibutilo pasan a emplearse también como componentes de productos cosméticos o de agentes para el cuidado y aseo corporal y productos farmacéuticos. Además, el hidrógeno-ftalato de potasio se utiliza para la producción de soluciones tamponadoras, como sustancia de valoración para lejías alcalinas en el análisis volumétrico y como un monocristal en la espectrometría de rayos X. De manera preferida, en el caso del invento se utiliza una solución de electrólito que contiene hidrógeno-ftalato de potasio como solución tamponadora en el primer baño de inmersión. El hidrógeno-ftalato de potasio (sinónimos biftalato de potasio, sal monopotásica de ácido ftálico) tiene la fórmula empírica $C_8H_5KO_4$ y es obtenible comercialmente de la entidad Merck como el artículo 104874. En el caso de una utilización del hidrógeno-ftalato de potasio en el primer baño de inmersión se han establecido como parámetros óptimos del procedimiento para un sustrato de silicio con conducción del tipo n, un potencial catódico de -0,7 V al sumergir el sustrato de silicio dopado no tratado en el primer baño de inmersión, y/o un potencial anódico situado en el intervalo de 0 a 1 V al sacar el sustrato de silicio previamente tratado desde el primer baño de inmersión. Es asimismo posible la utilización de otros hidrógeno-ftalatos, en particular en vinculación con otros metales alcalinos (del primer grupo principal de la tabla periódica, con reacción básica, litio, sodio, rubidio y cesio). Los ftalatos son conocidos para un experto en la especialidad en gran número a partir del estado de la técnica.

Para el segundo baño de inmersión en la segunda etapa del procedimiento se emplea una solución alcalina del electrólito. Las soluciones alcalinas o también las denominadas lejías son en el sentido más estrecho unas soluciones acuosas de hidróxidos de metales alcalinos, tal como por ejemplo de hidróxido de sodio (lejía de sosa) o hidróxido de potasio (lejía de potasa). Otra solución alcalina es, por ejemplo, también un agua calcárea (agua de cal). En el sentido más amplio, el concepto es utilizado también para cualquier solución de bases. Las soluciones alcalinas en el sentido más amplio pueden ser también soluciones no acuosas. Las soluciones acuosas son alcalinas, cuando la concentración de los iones de hidróxido OH^- supera a la de los iones de oxonio H_3O^+ . El valor del pH es entonces mayor que 7. Las soluciones acuosas fuertemente alcalinas tienen un valor del pH mayor que 10, por ejemplo una lejía de sosa normal tiene un valor del pH de 14. Las soluciones alcalinas de electrólitos son sintetizables de una manera sencilla y conocidas en un gran número para un experto en la especialidad a partir del estado de la técnica. En el caso del procedimiento de acuerdo con el invento, se prefiere una solución de electrólito que contiene una lejía de potasa o de sosa. El de lejía de potasa es el nombre trivial para una solución acuosa, corrosiva, fuertemente alcalina, de hidróxido de potasio. Con una lejía de potasa se puede eliminar en el laboratorio dióxido de carbono a partir de mezclas gaseosas, puesto que ella reacciona con el hidróxido de potasio disuelto para formar carbonato de potasio. Unas grandes cantidades de lejía de potasa se consumen en la industria química para la producción de jabones y colorantes. Al igual que también otras lejías, una lejía de potasa neutraliza a ácidos de todo tipo, resultando en cada caso sales de potasio. Por ejemplo, el hidróxido de potasio (KOH) reacciona con el ácido clorhídrico (= HCl acuoso) para formar agua y cloruro de potasio. La lejía de sosa es la denominación para soluciones de hidróxido de sodio (NaOH) en agua. En el caso de estas soluciones se trata de soluciones alcalinas. El hidróxido de sodio se disuelve muy bien en agua mediando una fuerte formación de calor. Una solución acuosa saturada a la temperatura ambiente contiene 1.260 g de hidróxido de potasio por litro. La lejía de sosa es uno de los agentes químicos de laboratorio e industriales utilizados con la mayor frecuencia. En el caso de la utilización de tales lejías, se han manifestado como parámetros óptimos del procedimiento un potencial catódico de -0,8 V al sumergir el sustrato de silicio previamente tratado en el segundo baño de inmersión y/o una extracción del sustrato de silicio tratado entremedias a partir del segundo baño de inmersión después de 900 s (segundos).

Para el tercer baño de inmersión en el tercer tramo del procedimiento se prefiere una solución de electrólito que contiene ácido hexacloroplatínico, de manera tal que se llega a una deposición de platino en los nanoporos. El ácido hexacloroplatínico (con la fórmula empírica H_2PtCl_6) se forma al realizar la disolución oxidante de platino en agua regia. A partir de una solución acuosa se forma en este caso el hexahidrato de ácido hexacloroplatínico $H_2PtCl_6 \times 6 H_2O$, que se puede deshidratar hasta llegar al dihidrato. Además de esto, se efectúa una descomposición en agua, ácido clorhídrico y tetracloruro de platino, puesto que los protones de los iones de oxonio, después de la substracción del agua, no encuentran ningún sitio de coordinación apropiado junto al ion de $PtCl_6$. En el caso de la utilización de una solución de electrólito que contiene ácido hexacloroplatínico (y de una presencia simultánea de sulfato de potasio K_2SO_4) se ha puesto de manifiesto preferiblemente un potencial catódico de -4,0 V al sumergir el sustrato de silicio tratado entremedias en el tercer baño de inmersión a lo largo de un período de tiempo de 10 s (impulso individual). La extracción del sustrato de silicio tratado finalmente depende del consumo deseado del metal (densidad y tamaño de los nanoslotos) y puede efectuarse, por ejemplo, ya después de 10 s o también tan solo después de 60 s.

Alternativamente, la deposición puede efectuarse también a otros potenciales, por ejemplo de -0,8 V o -0,4 V. De esta manera se establecen posibilidades de hacer concordar el proceso de deposición con la distribución de tamaños de los nanoporos, puesto que en el caso de otros potenciales tiene lugar un proceso de nucleación distinto

de las partículas de Pt. Una posibilidad adicional para ejercer la influencia sobre el proceso de deposición en el electrodo se encuentra en el momento de la extracción. Por consiguiente, se puede determinar en principio la cantidad de Pt que se ha depositado en total y por consiguiente el tamaño y el número de los nanoslotos. Además, mediante un salto de potencial desde una tensión abierta de la celda hasta el potencial deseado de deposición, y por medio de un subsiguiente ajuste del período de tiempo de deposición se puede influir sobre la modalidad de crecimiento y por consiguiente sobre el tamaño y la forma de los islotes mecánicos en los nanoporos .

Visto resumidamente, en el caso de procedimiento reivindicado de acuerdo con el invento se trata de un procedimiento muy eficiente, con el cual en la región de las bajas temperaturas se pueden producir unas estructuras compuestas estratificadas fotoactivas de gran superficie de una manera sencilla, bien controlable y barata. En la parte especial de la descripción se muestra, con ayuda de un ejemplo de realización, que con la estructura compuesta estratificada producida conforme al invento se podían producir inmediatamente unos grados de rendimiento en la transformación de energía que eran superiores a un 10 %. En tal caso, se pueden emplear unos materiales absorbentes de menor valor desde el punto de vista electrónico, también en un sistema de capa delgada de silicio con un silicio microcristalino o con otro material recristalizado distinto. Además, se ahorra una etapa completa de dopaje. Todas las etapas del proceso son muy moderadas y compatibles con el medio ambiente, las sustancias de los baños de inmersión necesarios para la producción se consumen solamente poco o son reciclables. Lo mismo es válido para una estructura compuesta estratificada fotoactiva con un macroabsorbente en forma de un sustrato de silicio y un gran número de nanoemisores en forma de nanoporos provistos de un metal de revestimiento, que se encuentran por lo menos en una capa de óxido, transparente y aislante de la electricidad, sobre el macroabsorbente, que se puede producir mediante el procedimiento mencionado con anterioridad. Una tal estructura compuesta estratificada se puede componer de manera preferida a base de un sustrato de silicio dopado con una conducción del tipo n. La capa de óxido puede tener preferiblemente un espesor medio situado en la región a partir de 1 nm. Como metales de revestimiento para la constitución de barreras de Schottky rectificadoras para el dopaje del sustrato de silicio, se pueden utilizar platino, iridio, rodio o rutenio.

Los usos principales de la estructura compuesta estratificada fotoactiva de acuerdo con el invento se pueden encontrar en la producción inducida por luz de corriente eléctrica y combustibles. Primeramente se llevó a cabo una correspondiente forma de realización como pila solar fotovoltaica. En tal caso se puede tratar en particular también de pilas solares de capa delgada o de pilas solares fotoelectroquímicas con una solución de electrólito redox que contiene yodo/yoduro. En el caso de un uso como pilar solar de cuerpos sólidos repercute aumentando más aún la eficiencia, cuando está previsto que sobre el sustrato de silicio por la cara trasera se aplique, delante de un contacto trasero, una capa de reflexión, que refleja a los portadores minoritarios de cargas que han migrado hacia allí en dirección a los contactos de cuerpos sólidos. Como otras modificaciones que aumentan la eficiencia puede estar previsto además que todos los nanoemisores de una capa conductora transparente se pongan en contacto en forma de una capa de ZnO o SnO₂ y que también sobre la capa conductora transparente se aplique una capa antirreflejo. De modo creciente, se están empleando elementos constructivos fotovoltaicos, sin embargo, también para la producción directa de un combustible o para la reducción del oxígeno o procesos similares. La constitución fundamental de la estructura compuesta estratificada fotoactiva de acuerdo con el invento no se modifica con ello, y también se pueden realizar los perfeccionamientos adicionales arriba mencionados. Sin embargo, si tiene lugar una utilización en particular como sistema fotovoltaico transformador de combustibles (H₂) o reductor de oxígeno (O₂), es especialmente ventajoso que el metal del revestimiento que forma las barreras de Schottky tenga también propiedades catalíticas y acelere por ejemplo unos procesos químicos de disociación o craqueo para la producción de combustibles. En este caso puede tratarse por ejemplo de nuevo de Pt, Ir, Rh o Ru. Es ventajoso en este caso en particular el hecho de que solamente se debe de emplear una cantidad extremadamente pequeña del metal en la nanoestructuración distribuida de modo aproximadamente homogéneo para la producción de una alta actividad catalítica, con lo cual se establece una considerable descarga para el medio ambiente.

EJEMPLOS DE REALIZACIÓN

Unas formas de realización del procedimiento para la producción de una estructura compuesta estratificada fotoactiva de acuerdo con el invento se explican seguidamente con mayor detalle para obtener una comprensión adicional del invento con ayuda de las Figuras esquemáticas. En este caso muestran:

- 50 La **FIGURA 1** un diagrama para el primer tramo del procedimiento
- La **FIGURA 2A** una fotografía tomada con un microscopio electrónico de una estructura de nanoporos producida, en la vista desde arriba,
- La **FIGURA 2B** una fotografía tomada con un microscopio electrónico de una estructura de nanoporos revestidos con un metal, de acuerdo con la Figura 2A, en la vista desde arriba,
- 55 La **FIGURA 3** un perfil cronoamperométrico para el segundo tramo del procedimiento,
- La **FIGURA 4** una representación esquemática acerca de la profundización necesaria de los poros en el segundo de tramo del procedimiento (estado de la técnica)
- La **FIGURA 5** un perfil cronoamperométrico para el tercer tramo del procedimiento (protocolo de deposición)

La **FIGURA 6** un diagrama de rendimiento de la estructura compuesta estratificada fotoactiva en el uso de una pila solar electroquímica.

En el caso del procedimiento conforme al invento, se trata de un procedimiento de acondicionamiento de tres etapas mediando utilización de procesos realizados a baja temperatura organizados espontáneamente, que produce unos grados de rendimiento manifiestamente superiores a un 10 %.

1º TRAMO DE PROCEDIMIENTO: PRODUCCIÓN DE NANOPOROS

Para la producción de nanoporos en una capa de óxido pasivadora y aislante de la electricidad, un sustrato de silicio con conducción del tipo n (como electrodo de trabajo) se sumerge en una solución de electrolito que contiene ftalato. La **FIGURA 1** muestra la correspondiente curva característica de tensión eléctrica y corriente fotoeléctrica (corriente fotoeléctrica en μA en función del potencial en V (voltios) frente a un SCE) de un electrodo de silicio con conducción del tipo n (n-Si) con los siguientes parámetros: una solución de hidrógeno-ftalato de potasio 0,1 M a un pH de 4, una velocidad de avance del potencial de $0,1 \text{ Vs}^{-1}$, una intensidad de la luz de 23 mWcm^{-2} ; una iluminación mediante una lámpara de wolframio y yodo. Se puede reconocer claramente que no aparece ninguna oscilación. Una tal curva característica se puede establecer en una sola vez para la determinación del valor necesario del potencial en una muestra de silicio correspondiente. En el caso de sustratos de silicio análogos, es necesario entonces solamente el ajuste del correspondiente potencial determinado. Alternativamente, sin embargo, se puede recorrer también la curva característica de corriente fotoeléctrica en el caso de la realización del primer tramo de procedimiento, siendo necesaria una correspondiente iluminación. El sustrato de silicio se sumerge en la solución de electrolito que contiene ftalatos a un potencial de reposo de $-0,7 \text{ V}$ frente al electrodo saturado de calomelanos (SCE), se hace funcionar a un potencial situado en la región de la meseta horizontal y se extrae desde la solución de electrolito por ejemplo a aquel potencial que está caracterizado por la flecha en la **FIGURA 1**. Sobre el sustrato de silicio dopado no tratado ha resultado una capa de óxido con un espesor extremadamente pequeño (situado en la región de 1 nm) con nanoporos distribuidos de un modo espontáneamente organizado.

La **FIGURA 2A** muestra una fotografía de alta resolución obtenida con un microscopio electrónico de barrido de un campo de nanoporos producido. Los nanoporos tienen un diámetro situado en un intervalo de 20 nm. Se puede reconocer también la alta densidad de poros. La **FIGURA 2B** muestra el campo de nanoporos según la **FIGURA 2A** después de la deposición electrolítica de platino como metal de revestimiento. Puede reconocerse la distribución ampliamente uniforme de los nanoporos rellenos, no habiendo sido rellenos también todos los nanoporos producidos. La deposición electrolítica es regulable en cuanto a la densidad y al tamaño de los islotes (véase el 3º tramo de procedimiento).

2º TRAMO DE PROCEDIMIENTO: PROFUNDIZACIÓN DE LOS NANOPOROS

A continuación, el sustrato de silicio previamente tratado es sumergido en una solución alcalina de electrolito, con el fin de aprovechar el hecho de que el silicio es atacado químicamente de manera selectiva en soluciones alcalinas, mientras que el óxido formado sobre la superficie del silicio en el primer tramo del procedimiento permanece ampliamente sin perjudicar. El proceso de ataque químico produce un crecimiento de los nanoporos hacia dentro del sustrato de silicio previamente tratado. Durante el proceso de inmersión se establece un primer perfil cronoamperométrico, compárese la **FIGURA 3** (perfil cronoamperométrico para n-Si en NaOH 2 M, de pH 14, sumergido a un potencial de $-0,8 \text{ V}$ frente a un SCE, corriente oscura en μA a lo largo del tiempo en s y el potencial en V frente a un SCE). El perfil cronoamperométrico ofrece conclusiones acerca de la eficiencia que es de esperar de un elemento constructivo fotovoltaico constituido a partir de la estructura compuesta estratificada fotoactiva. El sustrato de silicio tratado entremedias es sumergido a un potencial catódico de $-0,8 \text{ V}$ y se vigila la evolución cronológica (por cronoamperometría) de la corriente oscura que se establece. En la zona situada en torno a los gráficos se forma una capa de acumulación con una acumulación efectiva multiplicada de portadores de cargas ($n_0 > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). La formación de una tal capa de acumulación ha de buscarse en el 2º tramo del procedimiento. La evolución de la corriente oscura constituye por consiguiente un criterio de selección para elementos constructivos fotovoltaicos eficientes. Cuando la corriente oscura permanece casi constante o aumenta, se establecen unos grados de rendimiento más pequeños en el caso de la transformación de energía. Cuando disminuye la corriente oscura, se establecen unos grados de rendimiento más altos. En el ejemplo de realización mostrado se efectúa una extracción de muestras después de 900 s.

La **FIGURA 4** muestra con ayuda de una pila solar de cuerpo sólido una curva esquemática para la explicación de la necesidad de la profundización de nanoporos mediante el acondicionamiento electroquímico en el segundo tramo del procedimiento en una solución alcalina de electrolito. Se muestra un sustrato de silicio SS tratado finalmente, con conducción del tipo n, un macroabsorbente con un espesor de d_L $L_{e,h}$; una longitud de difusión de portadores minoritarios de cargas L (índice e para electrones, Si con conducción del tipo p; índice h para los agujeros, n-Si.) con un contacto trasero RK, una capa de óxido PL (capa pasivadora, aquí de óxido de silicio, con un espesor por ejemplo de 8-10 nm) y con una capa conductora transparente LS, que se pone en contacto por medio de un contacto frontal no representado con mayor detalle. La incidencia de la luz es indicada por unas flechas oblicuas. Un gran número de nanoemisores NE (nanoporos NP rellenos con un metal M en la capa de óxido PL y en el sustrato de

silicio SS) tienen una distancia lateral D , una capa de borde semiconductor W (capa de acumulación) y una profundidad T en el sustrato de silicio SS. En el caso de la profundidad T mostrada de los nanoemisores se garantiza una derivación óptima de todos los portadores de cargas y se impide de un modo seguro una recombinación excesiva - también en el caso de un material de silicio peor desde un punto de vista electrónico con una longitud de difusión más corta -.

3º TRAMO DEL PROCEDIMIENTO: REVESTIMIENTO CON UN METAL DE LOS NAOPOROS

En este tramo del procedimiento se depositan unos recubrimientos metálicos mediante deposición electrolítica en y en torno a los nanoporos. Para esto, el sustrato de silicio tratado entremedias es sumergido en un tercer baño de inmersión con un electrolito redox que contiene iones del metal del revestimiento. También en este caso, a la elección del potencial de deposición le sigue una etapa de acondicionamiento cronoamperométrico. En la **FIGURA 5** se representa un correspondiente perfil cronoamperométrico o respectivamente protocolo de deposición (corriente oscura en mA a lo largo del tiempo en s de un n-Si cristalino (orientación (100) con una resistencia eléctrica específica de 0,3-1,5 Ωcm en H_2PtCl_6 1 mM y K_2SO_4 0,1 M, sulfato de potasio). Se aplicó un potencial catódico constante de -4 V frente a un SCE como impulso individual al sustrato de silicio tratado entremedias durante 10 s. En la región de la corriente oscura decreciente se extrajo el sustrato de silicio desde el baño de inmersión. Han resultado unos nanoislotes de platino en los nanoporos. En tal caso, el momento de la extracción determina la densidad y el tamaño de los nanoislotes. La extracción debe estar situada ciertamente en la región de la corriente oscura decreciente y el momento de la extracción puede estar situado, sin embargo, por ejemplo ya en 10 s o tan sólo en 60 s. El momento exacto de la extracción depende de los requisitos establecidos para la estructura compuesta estratificada fotoactiva que se ha de producir.

Como un elemento constructivo fotovoltaico, que se basa en la estructura compuesta estratificada fotoactiva de acuerdo con el invento, se preparó una pila solar fotoelectroquímica generadora de corriente eléctrica. El electrolito redox era una solución de yodo/yoduro que se componía de I_2 50 mM y KI 1 M. Después de la preparación descrita precedentemente se estableció un grado de rendimiento para la transformación de energía de 10,5 %, compárese la **FIGURA 6** (densidad de corriente fotovoltaica en mAcm^{-2} en función del potencial en V frente a un SCE (potencial redox de la solución de electrolito en yodo-yoduro) con MPP: punto de trabajo; V_{oc} : tensión eléctrica de marcha en vacío; j_{sc} : corriente eléctrica de cortocircuito; $E_{R,O}$).

Una publicación, que se refiere también al invento reivindicado, se encuentra en preparación (H.-J. Lewerenz: "Metal Electrodeposition onto (photo) electrochemically Prepared Nanostructured Silicon Surfaces: Solar Applications" [deposición electrolítica de metal sobre superficies de silicio nanoestructuradas preparadas (foto) electrolíticamente en Transactions of the Institute of Metal Finishing (IMF), Hothersall Memorial Article, volumen 86, nº 1, que aparecerá previsiblemente el 20 de Enero de 2008).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de una estructura compuesta estratificada fotoactiva con un macroabsorbente en forma de un sustrato de silicio dopado y con un gran número de nanoemisores rectificadores en forma de nanoporos provistos de un metal de revestimiento, los cuales se encuentran por lo menos en una capa de óxido, transparente y aislante de la electricidad, sobre el macroabsorbente, con las siguientes etapas del procedimiento, siendo aplicados todos los potenciales que aparecen frente a un electrodo saturado de calomelanos:

I) Producción de nanoporos

- Inmersión de un sustrato de silicio dopado no tratado en un primer baño de inmersión con una solución de electrolito que contiene ftalatos a un potencial catódico y con elevación del potencial hasta llegar a un potencial anódico previamente establecido, en cuyo caso bajo iluminación constante se ajusta una corriente fotoeléctrica constante, y extracción del sustrato de silicio previamente tratado en la región de la corriente fotoeléctrica constante,

II) Profundización de los nanoporos

- Inmersión del sustrato de silicio previamente tratado en un segundo baño de inmersión con una solución alcalina de electrolito mediando realización de una primera medición cronoamperométrica y extracción del sustrato de silicio tratado entremedias en un cierto momento con una corriente oscura decreciente y con un potencial catódico constante, y

III) Revestimiento con un metal de los nanoporos

- Inmersión del sustrato de silicio tratado entremedias en un tercer baño de inmersión con un electrolito redox que contiene el ion del metal del revestimiento mediando realización de una segunda medición cronoamperométrica y extracción del sustrato de silicio tratado finalmente, en un cierto momento con una corriente oscura decreciente y con un potencial catódico constante.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,

CARACTERIZADO POR

una solución de electrolito que contiene el hidrógeno-ftalato de potasio en el primer baño de inmersión.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2,

CARACTERIZADO POR

un potencial catódico de -0,7 V al sumergir el sustrato de silicio dopado no tratado en el primer baño de inmersión y/o un potencial anódico en el intervalo de 0 a 1 V al extraer el sustrato de silicio previamente tratado a partir del segundo baño de inmersión.

4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,

CARACTERIZADO POR

una solución de electrolito que contiene lejía de potasa o de sosa en el segundo baño de inmersión.

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4,

CARACTERIZADO POR

un potencial catódico de -0,8 V al sumergir el sustrato de silicio previamente tratado en el segundo baño de inmersión y/o una extracción del sustrato de silicio tratado entremedias a partir del segundo baño de inmersión después de 900 s.

6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,

CARACTERIZADO POR

una solución de electrolito que contiene ácido hexacloroplatínico en el tercer baño de inmersión.

7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6,

CARACTERIZADO POR

un potencial catódico de -4,0 V al sumergir el sustrato de silicio tratado entremedias en el tercer baño de inmersión a lo largo de un período de tiempo de 10 s.

8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,

CARACTERIZADO POR

un atemperamiento del sustrato de silicio tratado previamente.

50

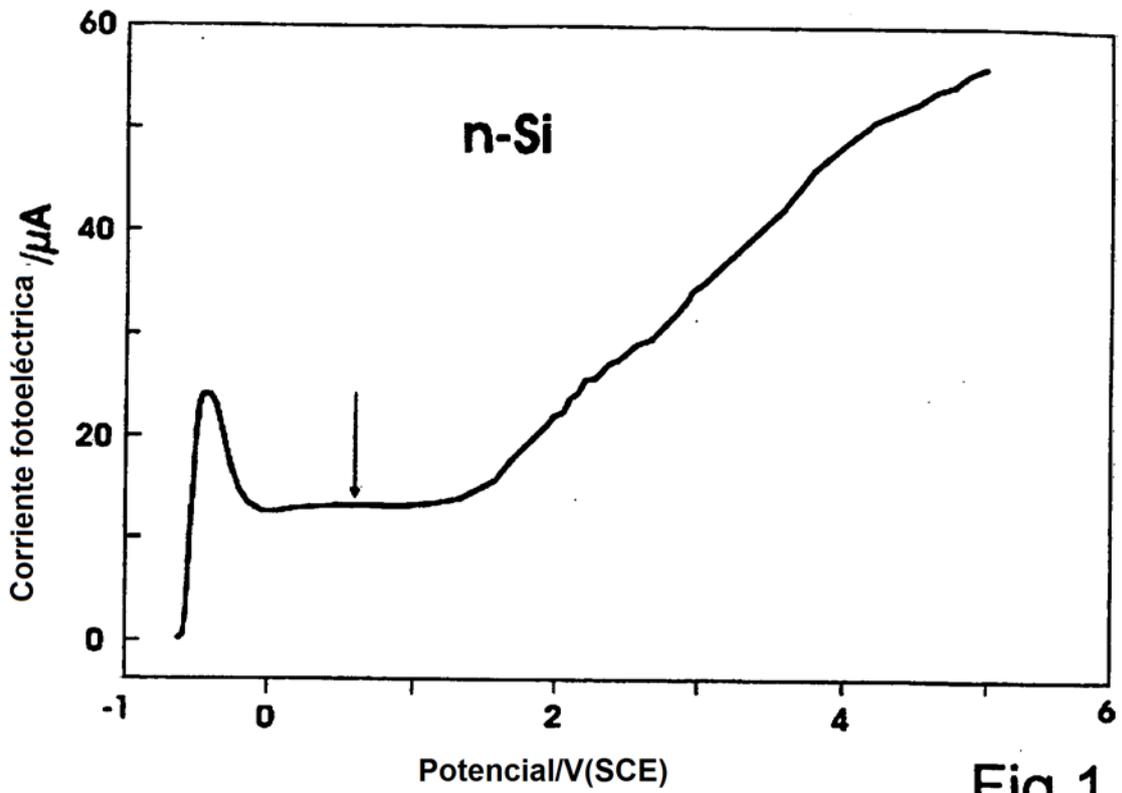


Fig.1

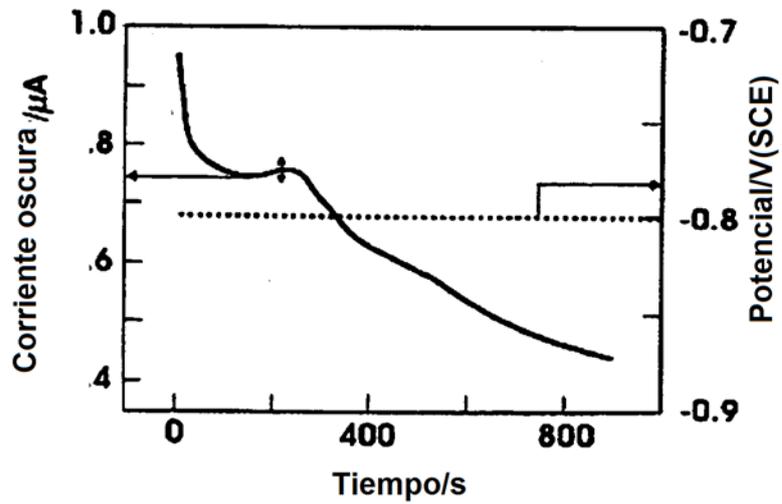


Fig.3

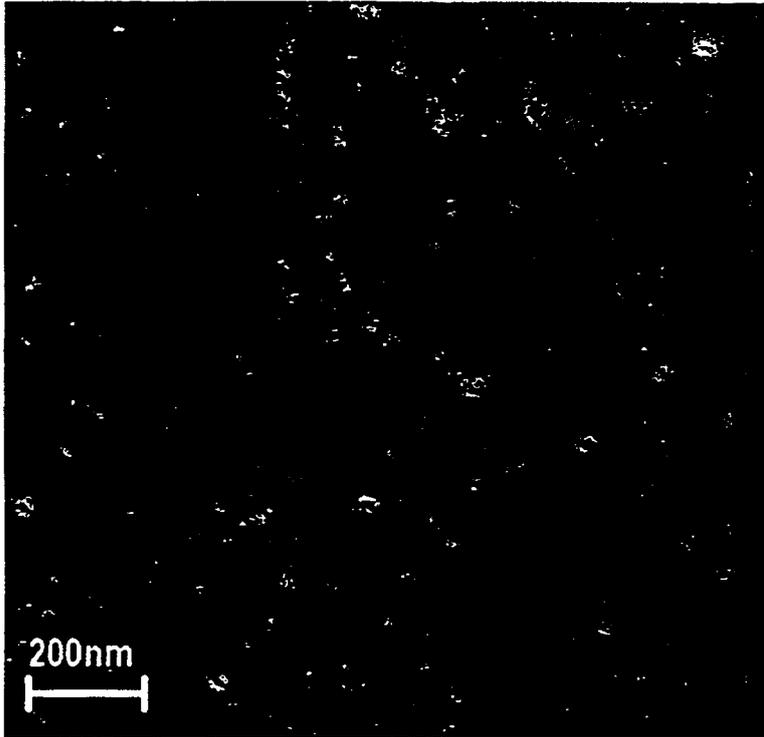


Fig.2A

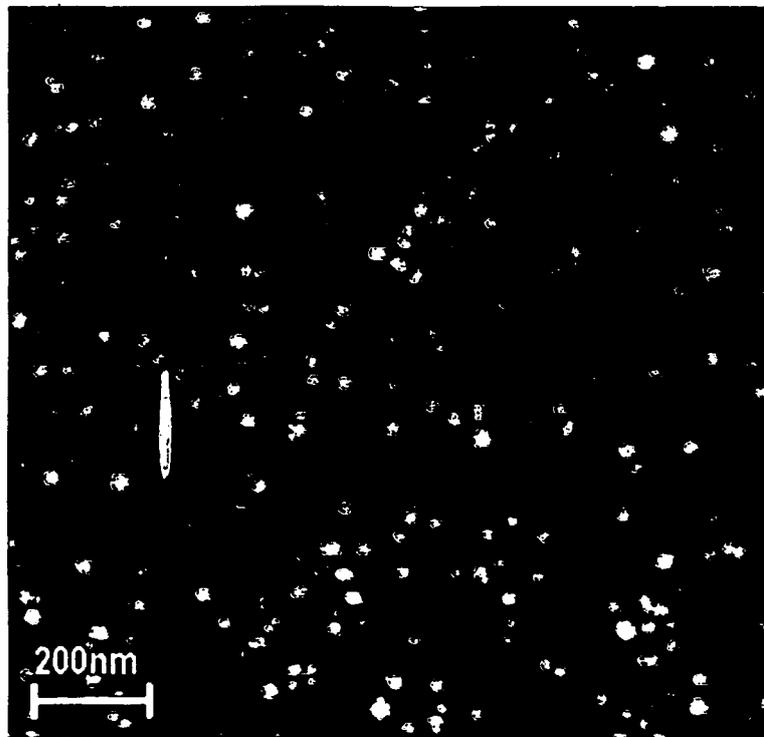
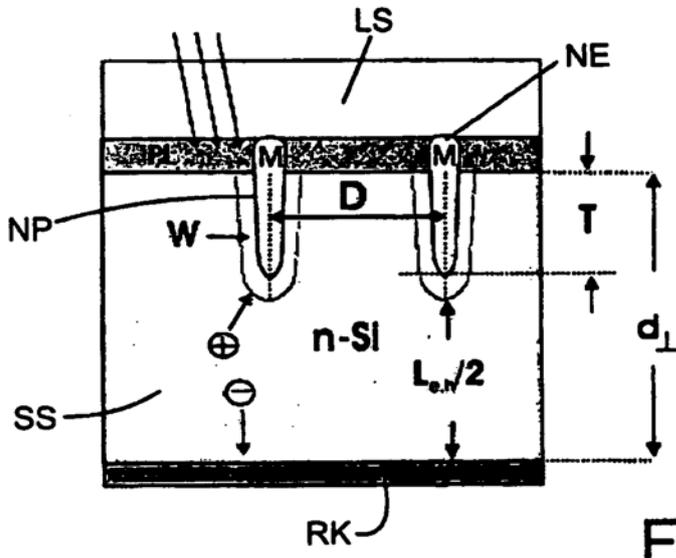


Fig.2B



Estado de la técnica **Fig.4**

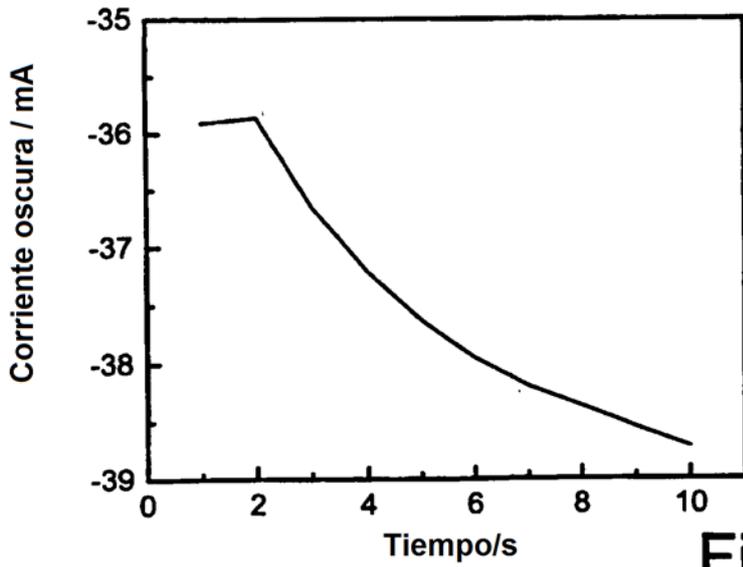


Fig.5

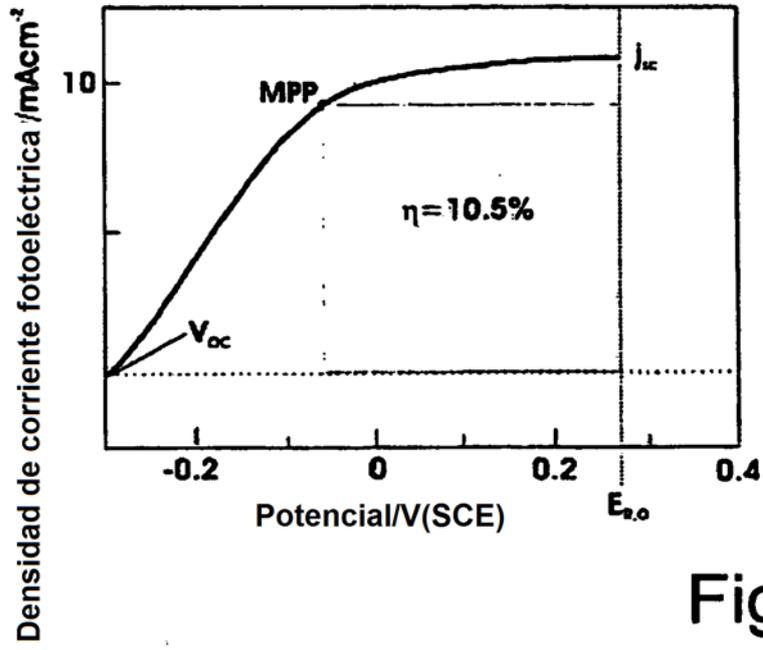


Fig.6