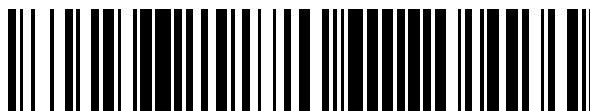


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 405 597**

51 Int. Cl.:

H01L 31/075 (2012.01)

H01L 31/077 (2012.01)

H01L 31/076 (2012.01)

H01L 31/052 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.07.2004 E 04747581 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2013 EP 1650811**

54 Título: **Convertidor fotoeléctrico apilado**

30 Prioridad:

24.07.2003 JP 2003279493

28.10.2003 JP 2003367535

28.10.2003 JP 2003367536

26.03.2004 JP 2004091897

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

31.05.2013

73 Titular/es:

KANEKA CORPORATION (100.0%)

2-3-18, Nakanoshima

Kita-ku, Osaka , JP

72 Inventor/es:

SASAKI, TOSHIAKI;

KOI, YOHEI;

YAMAMOTO, KENJI;

YOSHIMI, MASASHI y

MITSURU ICHIKAWA

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 405 597 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

Convertidor fotoeléctrico apilado

Campo técnico

5 La presente invención se relaciona con mejoras de eficiencia de conversión de un dispositivo de conversión fotoeléctrico de película delgada, y más particularmente con la mejora de eficiencia de conversión de un dispositivo de conversión fotoeléctrico de película delgada del tipo de capa apilada, que tiene una pluralidad de unidades de conversión eléctrica apiladas. Aquí, los términos "cristalino" y "microcristalino" se utilizan también para indicar un estado sólido que incluye parcialmente partes amorfas, como se utiliza de manera general en la técnica.

Técnica Antecedente

10 En años recientes, para alcanzar simultáneamente menores costes y mayor eficiencia de un dispositivo de conversión fotoeléctrica, los dispositivos de conversión fotoeléctrica de película delgada casi no tienen problema desde el punto de vista de recursos que llamen la atención, y se ha tratado enérgicamente su desarrollo. Se ha esperado la aplicación de dispositivos de conversión fotoeléctrica de película delgada a diversos usos tales como baterías solares, sensores ópticos, pantallas y otros. Un dispositivo de conversión fotoeléctrico de silicio amorfo
15 como uno del tipo de los dispositivos de conversión fotoeléctricos de película delgada se puede formar a baja temperatura, sustrato de área grande tal como sustrato de vidrio o sustrato de acero inoxidable, con lo que se espera la reducción del corte.

20 Un dispositivo de conversión fotoeléctrico de película delgada incluye de manera general un primer electrodo, una o más unidades de conversión fotoeléctrica de película delgada del semiconductor, y un segundo electrodo, que se apilan sucesivamente sobre un sustrato que tiene una superficie aislante. Cada unidad de conversión fotoeléctrica de película delgada incluye una capa tipo i intercalada entre una capa tipo p y una capa tipo n.

25 La capa tipo i, que es una capa de semiconductor sustancialmente intrínseca con, ocupa la mayor parte del espesor de la unidad de conversión fotoeléctrica de película delgada. La conversión fotoeléctrica concurre principalmente en esta capa tipo i. Sin embargo, se prefiere una capa de conversión fotoeléctrica más delgada tipo i desde el punto de vista de absorción de luz, aunque una capa innecesariamente gruesa conduce a un aumento de costes y tiempo para depositarlos allí.

30 De otra parte, las capas conductoras tipo p y tipo n sirven para generar difusión potencial en la unidad de conversión fotoeléctrica. La magnitud del potencial de difusión influencia el valor del voltaje de circuito abierto que es una de las características críticas del dispositivo de conversión fotoeléctrico de película delgada. Estas capas conductoras, sin embargo, son capas indicadoras que no contribuyen a la conversión fotoeléctrica. La luz absorbida por las impurezas introducidas en las capas conductoras se pierde sin contribuir a la generación de energía eléctrica. Como tal, se prefiere que las capas conductoras tipo p y tipo n sean tan delgadas como sea posible dentro de un rango que asegure la generación de suficiente potencial de difusión.

35 Una unidad de conversión fotoeléctrica o una batería solar de película delgada se denomina una unidad de conversión fotoeléctrica amorfa o una batería solar de película delgada amorfa en el caso en que esta incluya una capa de conversión fotoeléctrica amorfa tipo i que ocupe su parte principal ya sean sus capas conductoras tipo p y tipo n amorfas o cristalinas, y se denomina una unidad de conversión fotoeléctrica cristalina o una batería solar de película delgada cristalinas en el caso de que ésta incluya una capa cristalina tipo i.

40 En general, en un semiconductor utilizado para la capa de conversión fotoeléctrica, el coeficiente de absorción de luz disminuye cuando aumenta la longitud de onda de la luz. En particular, cuando el material de conversión fotoeléctrico está en un estado de película delgada, no se espera suficiente absorción de luz en la región de longitud de onda del coeficiente de absorción pequeño, y de esta manera se restringe la cantidad de conversión fotoeléctrica dependiendo del espesor de la capa de conversión fotoeléctrica. Por lo tanto, se han tomado medidas para generar una gran cantidad de fotocorriente, al formar una estructura de dispersión de los para evitar que la luz que ha
45 entrado en el dispositivo de conversión fotoeléctrico salga fácilmente al exterior, aumentando por lo tanto la longitud de ruta óptica sustancial y provocando suficiente absorción. Por ejemplo, cuando la luz es incidente sobre un costado del sustrato transparente, se utiliza una película conductora transparente texturizada que tiene irregularidad fina como un electrodo de costado incidente.

50 Adicionalmente, como una forma para mejorar la eficiencia de conversión del dispositivo de conversión fotoeléctrico de película delgada, es conocido dar forma a un dispositivo de conversión fotoeléctrico de película delgada del tipo de capa apilada que tiene por lo menos dos unidades de conversión fotoeléctrica apiladas. En tal forma, una unidad de conversión fotoeléctrica frontal incluye una capa de conversión fotoeléctrica que tiene un gran espacio de banda

dispuesto sobre un costado incidente de luz del dispositivo de conversión fotoeléctrico, y las unidades de conversión fotoeléctrica posteriores incluyen una capa de conversión fotoeléctrica (de, por ejemplo, aleación de Si-Ge) que tiene un espacio de banda más pequeño que a su vez está dispuesto sucesivamente sobre la parte posterior de la unidad delantera con el fin de posibilitar la conversión fotoeléctrica sobre un amplio rango de longitud de onda de la luz incidente, para mejorar por lo tanto la eficiencia de conversión del dispositivo completo. De los dispositivos de conversión fotoeléctricos del tipo de capa apilada, uno que incluye las unidades de conversión fotoeléctrica cristalina y amorfa se denomina un dispositivo de conversión fotoeléctrico de tipo híbrido. En el dispositivo de conversión fotoeléctrico de tipo híbrido, la longitud de onda de luz fotoeléctricamente convertible con el silicio amorfo es de aproximadamente 800 en el lado mayor de longitud de onda, mientras que la luz de mayor longitud de onda de hasta aproximadamente 1100 nm se puede convertir fotoeléctricamente mediante silicio cristalino, de tal manera que la conversión fotoeléctrica efectiva se hace posible sobre un rango de longitud de onda más amplio de luz incidente.

En el dispositivo de conversión fotoeléctrico de tipo capa apilada, se conectan las unidades de conversión fotoeléctrica en serie. Se restringe la densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}) del dispositivo de conversión fotoeléctrica a uno de los valores más pequeños de los valores de corriente generados por las unidades de conversión fotoeléctrica allí. Sin embargo, es preferible que los valores de corriente de las unidades de conversión fotoeléctrica sean tan uniformes como sea posible. Adicionalmente, la mejora de la eficiencia de conversión se espera con el mayor valor absoluto de corriente. En el dispositivo de conversión fotoeléctrico de tipo capa apilada, puede interponer una capa reflectiva intermedia que tiene propiedades de reflexión y transmisión de luz entre las unidades de conversión fotoeléctrica. En este caso, la luz que ha alcanzado la capa reflectiva intermedia se refleja parcialmente y así es posible aumentar la cantidad de absorción de luz y luego aumentar la corriente generada dentro de la unidad de conversión fotoeléctrica delantera ubicada más cerca al costado incidente de luz que la capa reflectiva intermedia. Esto significa que el espesor efectivo de la unidad de conversión fotoeléctrica delantera se aumenta evidentemente.

Por ejemplo, en el caso de que se inserte una capa reflectiva intermedia en un dispositivo de conversión fotoeléctrica tipo híbrido de una unidad de conversión fotoeléctrica de silicio amorfa delantera y una unidad de conversión fotoeléctrica cristalina de silicio posterior, la corriente generada en la unidad de conversión fotoeléctrica delantera se puede aumentar sin incrementar el espesor de la capa de conversión fotoeléctrica de silicio amorfa. Adicionalmente, cuando se incluye la capa reflectiva intermedia, el espesor de la capa de conversión fotoeléctrica de silicio amorfo necesaria para obtener el mismo valor de corriente se puede reducir en comparación con el caso en que no se incluye la capa intermedia. Como tal, es posible restringir el deterioro en propiedades de la unidad de conversión fotoeléctrica de silicio amorfo debido al deterioro óptico (efecto Sraeblor-Wronsky) que es considerable de acuerdo con el aumento en el espesor de la capa de silicio amorfo.

Frecuentemente se forma una capa reflectiva intermedia convencional de TCO (óxido conductivo transparente) tal como ITO (óxido de estaño indio) policristalino o ZnO, particularmente de ZnO. Sin embargo, la capa reflectiva intermedia de ZnO, se forma mediante pulverización catódica o rociado, lo que requiere un aparato de deposición de película además del CDV de plasma (deposición de vapor químico) utilizado generalmente para la formación de películas semiconductoras. Esto aumenta los costes de equipo y el ritmo de producción. Adicionalmente, es cuando se emplea pulverización catódica para la formación de la capa ZnO, subsiste la posibilidad de que las películas semiconductoras subyacentes experimenten degradación en sus propiedades debido a daños provocados por la pulverización catódica.

Más aún, es necesario formar un buen contacto óhmico en la interfaz entre la capa reflectiva intermedia TCO y la capa semiconductoras con el fin de suprimir un efecto adverso sobre la resistencia en serie del dispositivo de conversión fotoeléctrica de tipo capa apilada. Sin embargo, se sabe de manera general que no es fácil formar un contacto óhmico en una interfaz entre una capa de ZnO y una capa de silicio amorfo o una capa de silicio cristalino. Más específicamente, si la conductividad en oscuridad de la capa reflectiva intermedia de ZnO es menor que 1.0×10^2 S/cm, la capa reflectiva intermedia puede no formar un buen contacto óhmico con la unidad de conversión fotoeléctrica delantera o con la unidad de conversión fotoeléctrica posterior, lo que lleva al aumento de la resistencia de contacto, que a su vez reduce el factor de llenado (FF) del dispositivo de conversión fotoeléctrica de tipo de capa apilada. Por el contrario, si la conductividad en oscuridad de la capa de ZnO es mayor que 1.0×10^3 S/cm, la transmitancia de la luz disminuirá, y luego la densidad de corriente en corto-circuito (J_{sc}) del dispositivo de conversión fotoeléctrica de tipo capa apilada disminuirá. Como tal, es necesario ajustar la conductividad en oscuridad de la capa de TCO en un nivel relativamente alto en un rango de 1.0×10^2 S/cm a 1.0×10^3 S/cm por dopaje impureza o al ajusta el grado de oxidación.

De manera general se forma un dispositivo de conversión fotoeléctrico de película delgada de área grande como un módulo de conversión fotoeléctrico de película delgada de tipo integrado. El módulo de conversión fotoeléctrico de película delgada de tipo integrado tiene una estructura en la que se separa una pluralidad de celdas de conversión fotoeléctrica de otras para que tengan sus respectivas áreas pequeñas y se conecten eléctricamente en serie sobre un sustrato de vidrio. Normalmente, cada celda de conversión fotoeléctrica se forma al depositar y modelar, sobre el

sustrato de vidrio, una capa de electrodos transparentes, una o más capas de unidad de conversión fotoeléctrica de semiconductor de película delgada, y una capa de electrodos posterior.

La figura 30 es una vista de sección transversal esquemática de un ejemplo de un módulo de conversión fotoeléctrico de película delgada de tipo integrado convencional que tiene una pluralidad de celdas de conversión fotoeléctrica de capa apilada en serie, suministrada sin capa reflectiva intermedia. Dicho sea de paso, en todos los dibujos, los mismos caracteres de referencia denotan las mismas porciones o porciones correspondientes. El módulo de conversión fotoeléctrico 101 tiene una estructura en la que una capa de electrodos transparentes 103, una capa de unidad de conversión fotoeléctrica de silicio amorfo delantera 104 a, una capa de unidad de conversión fotoeléctrica de silicio cristalino posterior 104 y una capa de electrodos posterior 106 se apilan sucesivamente sobre un sustrato de vidrio 102.

El módulo de conversión fotoeléctrico de película delgada de tipo integrado 101 está provisto con primeras y segundas ranuras de aislamiento 121, 122 para aislar eléctricamente las celdas de conversión fotoeléctrica 110 entre sí, y una ranura de conexión 123 para conectar eléctricamente en serie las celdas. Las primeras segundas ranuras de aislamiento 121, 122 y las ranuras de conexión 123 son paralelas entre sí, y se extienden en la dirección perpendicular al plano del papel de la figura 30. Es decir, la primera ranura de aislamiento 121 separa la capa de electrodos transparentes 103 en una pluralidad de regiones, que corresponden a las celdas de conversión fotoeléctrica respectivas 110. En forma similar, la segunda ranura de aislamiento 122 separa la capa de unidad de conversión fotoeléctrica delantera 104 a, la capa de unidad de conversión fotoeléctrica posterior 104 d, y la capa de electrodos posterior 106 en una pluralidad de regiones, que corresponden a las celdas de conversión fotoeléctrica respectivas 110.

Se proporciona la ranura de conexión 123 entre la primera ranura de aislamiento 121 y la segunda ranura de aislamiento 122 penetra a través de las capas de unidad de conversión fotoeléctrica delantera y posterior 104 a y 104 b. La ranura de conexión 123 se carga con el mismo material de metal que aquel de la capa de electrodo posterior 106, y conecta eléctricamente el electrodo posterior en serie 106 de una de las celdas de conversión fotoeléctrica 110 al electrodo transparente 103 de la celda de conversión fotoeléctrica vecina 110.

Un módulo de conversión fotoeléctrico de película delgada de tipo integrado de la figura 31 difiere del módulo de la figura 30 sólo en que se inserta una capa reflectiva intermedia TCO 105 entre de las capas de unidad de conversión fotoeléctrica delantera y posterior 104 a y 104 b. En el módulo de conversión fotoeléctrico de la figura 31, la ranura de conexión 123 penetra a través de la capa de unidad de conversión fotoeléctrica delantera 104a, la capa reflectiva intermedia TCO 105, y una capa de unidad de conversión fotoeléctrica posterior 104 b, y se carga con el mismo material que aquel de la capa de electrodo posterior 106. Es decir, el material de metal cargado en la ranura de conexión 123 entra en contacto con la capa reflectiva intermedia TCO 105.

La capa reflectiva intermedia TCO 105 tiene una alta conductividad en oscuridad en el rango de 1.0×10^2 S/cm a 1.0×10^3 S/cm como se describió anteriormente, y de esta manera la corriente eléctrica puede fluir fácilmente a través de la capa TCO 105 en una dirección paralela al sustrato 102. Por lo tanto, la unidad de conversión fotoeléctrica posterior 104b está en cortocircuito debido a la ruta de corriente a través de la capa reflectiva intermedia TCO 105, la ranura de conexión 123 y la capa de electrodo posterior 106, provocando una gran fuga de corriente. Como resultado, en el módulo de conversión fotoeléctrico de la figura 31, la energía eléctrica generada en la unidad de conversión fotoeléctrica posterior 104 b apenas se puede sacar.

(Ejemplo 1, Técnica Anterior).

El problema de fuga de corriente descrito anteriormente se puede resolver al emplear una estructura mostrada en la figura 32 (véase un primer documento de patente: patente japonesa expuesta número 2002 -26 13 08). Más específicamente, en el módulo de conversión fotoeléctrico de película delgada de tipo integrado 101 de la figura 32, además de las primeras y segundas ranuras de aislamiento 121 y 122, se proporciona una tercera ranura de aislamiento 124 entre la primera ranura de aislamiento 121 y la ranura de conexión 123. La tercera ranura de aislamiento 124 penetra a través de la unidad de conversión fotoeléctrica delantera 104 a y la capa reflectiva intermedia 105. Aunque la tercera ranura de aislamiento 124 se puede disponer de tal manera que una primera ranura de aislamiento 121 se ubique entre la primera ranura de aislamiento 124 y la ranura de conexión 123, el suministro de la tercera ranura de aislamiento entre la primera ranura de aislamiento 121 y una ranura de conexión 123 como se muestra en la figura 32 es más ventajoso ya que se puede incrementar el área efectiva para generación de energía.

En el módulo de conversión fotoeléctrico 101 de la figura 32, se puede evitar el suministro de una tercera ranura de aislamiento 124 puede evitar que se escape la corriente generada por la unidad de conversión fotoeléctrica delantera 104a a través de la capa reflectiva intermedia TSO 105 y la ranura de conexión 123. Sin embargo, el módulo de conversión fotoeléctrico de la figura 32 incluye una tercera ranura de aislamiento 124 adicionalmente comparada con el módulo de la figura 30. La primera a tercera ranuras de aislamiento y la conexión de ranura se

forman usualmente al moldear con láser YAG o similar. El número de etapas de modelado aumenta en uno para el módulo de conversión fotoeléctrico de la figura 32 comparado con aquel del módulo de la figura 31, que conduce a un aumento del tiempo y los costes de fabricación.

5 Adicionalmente, en la formación del módulo de conversión fotoeléctrico de la figura 30, es posible formar sucesivamente unidades de conversión fotoeléctrica delanteras y posteriores 104 a y 104 b en aparatos CVD de plasma. En comparación, en la formación del módulo de conversión eléctrico de la figura 32, es necesario formar la
10 unidad de conversión fotoeléctrica delantera 104 a mediante CVD de plasma y formar la capa reflectiva intermedia TCO 105 mediante pulverización catódica, y luego, se debe retirar el sustrato temporalmente de la cámara de vacío con el fin de llevar a cabo el moldeo con láser YAG. Después, cuando el sustrato regresa a la cámara de vacío, es necesario formar de nuevo la unidad de conversión fotoeléctrica 104 b mediante CDV de plasma. Como tal, el tiempo de fabricación y los costes aumentan en el caso del módulo de conversión fotoeléctrico de la figura 32, comparado con el módulo figura 30.

15 Aún más, en razón a que el sustrato se saca al aire ambiente después de la formación de la capa reflectiva intermedia TCO 105, se pueden absorber impurezas en el aire ambiente en la interfaz entre la capa reflectiva intermedia 105 y la unidad de conversión fotoeléctrica posterior 104 b, conduciendo posiblemente a la degradación de las propiedades del módulo de conversión fotoeléctrico, ocurrencia de pelado de las capas delgadas, y luego perjudicando la confiabilidad.

20 Adicionalmente, en razón a que el suministro de la tercera ranura de aislamiento 124 aumenta la pérdida de área efectiva de celda de conversión fotoeléctrica de película delgada, el efecto de mejorar las propiedades del módulo de conversión fotoeléctrico mediante el suministro de la capa reflectiva intermedia TCO 105 no puede alcanzarse completamente.

(Ejemplo 2, Técnica Anterior).

25 Un segundo documento, la patente japonesa expuesta número 5-95 126 describe un ejemplo del uso de óxido de silicio amorfo como un material de una capa de tipo de conductividad en un dispositivo de conversión fotoeléctrica de tipo capa apilada. En este dispositivo de conversión fotoeléctrico de tipo capa apilada, se apilan sucesivamente sobre un sustrato de vidrio un electrodo transparente de SnO_2 o similares, una primer capa tipo p de carburo de silicio amorfo, una primer capa tipo i de silicio amorfo, una primer capa tipo n de óxido de silicio amorfo, una segunda
30 capa tipo p de carburo de silicio amorfo, una segunda capa tipo i de silicio amorfo, una segunda capa tipo n de silicio amorfo, y un electrodo de metal de Ag o similar. Aunque es común utilizar silicio amorfo o silicio microcristalino para la primera capa tipo n, se reporta en el segundo documento de patente que el uso de óxido de silicio amorfo que tiene un gran espacio de banda puede reducir la pérdida de absorción de luz. Como resultado, es posible aumentar la cantidad de la luz que transmite a la primera capa tipo n dentro de la unidad de conversión fotoeléctrica delantera y alcanzar la segunda capa tipo i dentro de la unidad de conversión fotoeléctrica posterior, conduciendo a la mejora en la densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}) del dispositivo de conversión fotoeléctrico tipo capa apilada.

35 La concentración de oxígeno de la capa de óxido de silicio amorfo se puede ajustar según se desee. Cuando aumenta la concentración de oxígeno, el espacio de banda de energía se hace más amplio, conduciendo a un aumento de la transmitancia. En la capa de óxido de silicio amorfo, de otra parte, reduce la conductividad cuando aumenta la concentración de oxígeno. Se informa en el segundo documento de patente que la primera capa tipo n de óxido de silicio amorfo necesita tener conductividad de más de 1×10^{-6} S/cm cuando se irradia con luz. Para este
40 fin, cuando se representa el óxido de silicio amorfo mediante una expresión general de "un $\text{Si}_{1-x}\text{O}_x$ ", el valor de x debe ser menor de 0.2.

45 El segundo documento de patente describe que la corriente generada en la unidad de conversión fotoeléctrica posterior aumenta debido a un incremento en la luz que alcanza la segunda capa tipo i, y luego el J_{sc} del dispositivo de conversión fotoeléctrico de película delgada tipo capa apilada aumenta, conduciendo a la mejora de la eficiencia de conversión. Sin embargo, el documento de patente no dice nada acerca de la mejora de la corriente generada en la unidad de conversión fotoeléctrica delantera. En el segundo documento de patente, se restringe la concentración de oxígeno de la película de óxido de silicio amorfo a menos del 20%. Sin embargo, se puede decir que el índice de refracción de la película de óxido de silicio amorfo con respecto a luz de longitud de onda de 600 es de por lo menos
50 aproximadamente 3, como se muestra la figura 5. En dicho caso, la diferencia en el índice de refracción entre la capa de óxido de silicio y la capa de silicio amorfo es pequeña, y por lo tanto, no se puede esperar el aumento de corriente en la unidad de conversión fotoeléctrica delantera por el efecto de reflexión en la interfaz. Para hacer que la capa de óxido de silicio amorfo funcione como capa reflectiva intermedia, es necesario aumentar su concentración de oxígeno con el fin de reducir el índice de refracción. Sin embargo, en este caso, la conductividad iluminada de la capa de óxido de silicio amorfo se reduce, conduciendo a la reducción de FF del dispositivo de conversión
55 fotoeléctrico de tipo capa apilada y luego se reduce la eficiencia de conversión. Esto es porque la capa de óxido de silicio amorfo no se utiliza como la capa reflectiva intermedia en el segundo documento de patente.

Primer documento de patente: patente japonesa expuesta número 2002 -26 13 08.

Segundo documento de patente: patente japonesa expuesta número 5 -95 126.

Descripción de la Invención

Problemas que va a Resolver la Invención.

5 Como se describió anteriormente, cuando una capa TCO de ZnO o similar se utiliza como la capa reflectiva intermedia en el dispositivo de conversión fotoeléctrico de tipo capa apilada, el método de formación de capa TCO difiere de aquel de las capas de semiconductor, y de esta manera un aparato o una cámara de deposición de película para formar la capa TCO se debe proporcionar adicionalmente, lo que inevitablemente aumenta los costes del aparato. Específicamente, se forman capas de semiconductores mediante CDV de plasma, aunque se utiliza pulverización catódica o rociado para formar la capa reflectiva intermedia TCO.

Adicionalmente, en el caso de que el módulo de conversión fotoeléctrico de película delgada de tipo integrado se forme incluyendo la capa TCO como la capa reflectiva intermedia, posiblemente ocurra fuga de corriente en la estructura que tiene las primeras y segundas ranuras de aislamiento y la ranura de conexión, conduciendo a la degradación en propiedades del módulo de conversión fotoeléctrico.

15 Aunque el problema de la fuga de corriente se puede resolver al proporcionar la tercera ranura de aislamiento 124 como se muestra en la figura 32, esto requiere una etapa de modelado adicional, que conduce a un aumento en los costes de producción y el tiempo. Adicionalmente, la interfaz entre la capa reflectiva intermedia y la unidad de conversión fotoeléctrica posterior puede estar contaminada por exposición al aire ambiente. Aún adicionalmente, el suministro de la tercera ranura de aislamiento aumenta la pérdida de área efectiva de la región de conversión fotoeléctrica afectiva.

En vista de los problemas anteriores en la técnica anterior, un objeto de la presente invención es proporcionar un dispositivo de conversión fotoeléctrico de película delgada tipo capa apilada y un módulo de conversión fotoeléctrico de película delgada tipo integrado mejorado en eficiencia de conversión fotoeléctrica sin aumentar sustancialmente los costes y el tiempo requerido de fabricación de los mismos.

25 Medios para Resolver los Problemas

En un dispositivo de conversión fotoeléctrico del tipo de capa apilada de acuerdo con la presente invención, se apila una pluralidad de unidades de conversión fotoeléctrica sobre un sustrato, cada uno de las cuales incluye una capa de tipo de conductividad opuesta, una capa de conversión de semiconductor sustancialmente intrínseco, y una capa de tipo de conductividad opuesta en este orden desde un lado incidente de luz. Por lo menos una de la capa de tipo de conductividad opuesta en una unidad de conversión fotoeléctrica delantera dispuesta relativamente más cerca al lado incidente de luz y la capa de tipo de conductividad única en una unidad de conversión fotoeléctrica posterior dispuesta adyacente a aquella de la unidad de conversión fotoeléctrica delantera incluye una capa compuesta de silicio en por lo menos parte de estas. La capa compuesta de silicio tiene un espesor de más de 20 nm y de menos de 130 nm y una concentración de oxígeno de más de 25% atómico y menos de 60% atómico, e incluye partes de fases ricas en silicio en una fase de aleación amorfa de silicio y oxígeno. Aquí, el término "rico en silicio" significa literalmente que la concentración de silicio es alta. Sin embargo, la parte de fase rica en silicio se refiere a una parte de fase que tiene una concentración alta en silicio.

Es más preferible que la capa de compuesto de silicio tenga la concentración de oxígeno de más de 40% atómico y menor de 55% atómico para lograr un bajo índice de refracción. Cuando la capa de compuesto de silicio tiene el espesor de más de 20 nm de menos de 130 nm, puede producir un efecto de reflexión efectivo. Es más preferible que la capa de compuesto de silicio tenga el espesor de más de 50 nm y en menos de 100 nm para obtener un efecto de reflexión óptimo.

Es decir, cuando se incrementa la concentración de oxígeno de la capa de compuesto de silicio para lograr bajo índice de refracción, se mejora el efecto de reflexión en la interfaz con la capa de semiconductor vecina. La capa de compuesto de silicio puede lograr alta conductividad en la oscuridad, a pesar de la alta concentración de oxígeno, debido a que incluyen partes de fase ricas en silicio. Como tal, el uso de la capa de compuesto de silicio puede asegurar tanto el alto efecto de reflexión como la alta conductividad en la oscuridad. De acuerdo con lo anterior, se puede incrementar la corriente generada en la unidad de conversión fotoeléctrica delantera, resultando en la mejora del desempeño del dispositivo de conversión fotoeléctrico del tipo capa apilada.

50 Es deseable que la fase rica en silicio incluya una fase de cristal de silicio. Se considera que existe una ruta de corriente en la dirección de espesor de la capa de compuesto de silicio a través de la fase de cristales silicio, que es

presumiblemente una de las razones por las que se puede formar un buen contacto óhmico. Alternativamente, las fases ricas en silicio pueden incluir silicio amorfo dopado. Como es bien sabido, el silicio amorfo de cualquier tipo n o tipo p suficientemente dopado con impurezas puede elaborar una película de resistividad suficientemente baja para formar el contacto óhmico.

5 Para lograr el efecto de reflexión suficiente, la capa de compuesto de silicio tiene un índice de refracción de preferiblemente más de 1.7 y menos de 2.5, y más preferiblemente mayor de 1.8 y menos de 2.1, con respecto a la luz de longitud de onda de 600 nm. Cuando el sustrato del dispositivo de conversión fotoeléctrico de tipo capa
10 apilada es transparente, es preferible que el espectro de luz reflejado que ha transmitido el sustrato transparente y que alcanza la capa de compuesto de silicio incluya por lo menos un valor máximo de por lo menos un valor mínimo de reflectancia en un rango de longitud de onda de 500 nm a 800 nm, y que la diferencia entre el valor máximo y los valores mínimos es más de 1%.

Es preferible que la capa de compuesto de silicio tenga conductividad en la oscuridad de más de 10^{-8} S/cm y de menos de 10^{-1} S/cm. Si la conductividad en la oscuridad es muy baja, el factor de llenado (FF) del dispositivo de conversión fotoeléctrico de tipo capa apilada se reducirá, conduciendo a la degradación de la eficiencia de la conversión.
15 Si la conductividad de la oscuridad es muy alta, ocurrirá fuga de corriente en el módulo de conversión fotoeléctrico de película delgada formado de celdas de conversión fotoeléctrica del tipo de capa apilada integrada. Para lograr la conductividad en oscuridad óptima, en la capa de compuesto de silicio medida por dispersión Raman, un índice de intensidad del pico de modo TO (oxidación transversal óptica) del componente de silicio cristalino el pico de modo TO del componente de silicio amorfo está preferiblemente en un rango de más de 0.5 y de menos de
20 10. Adicionalmente, la concentración de átomos dopantes en la capa de compuesto de silicio está preferiblemente en un rango de 3×10^{20} cm⁻³ a 1.8×10^{21} cm⁻³.

La capa compuesta de silicio preferiblemente tiene un espacio de energía óptica de por lo menos 2.2 eV para alcanzar un efecto de reflexión suficiente. Adicionalmente, en la capa compuesta de silicio medida mediante espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, la diferencia entre la energía más superior de los fotoelectrones O1s que han sufrido pérdida de excitación interbanda y la energía pico de los fotoelectrones O1s es preferiblemente por
25 lo menos 2.2 eV.

En un módulo de conversión fotoeléctrica del tipo integrado de acuerdo con la presente invención, una primera capa de electrodo, una pluralidad de capas de unidad de conversión eléctrica y una segunda capa de electrodo apilada sucesivamente sobre un sustrato se separan por una pluralidad de ranuras de aislamiento para formar una pluralidad de celdas de conversión fotoeléctrica, y las celdas se conectan eléctricamente en serie entre sí a través de una pluralidad de ranuras de conexión. Cada una de las celdas de conversión fotoeléctrica tiene una pluralidad de unidades de conversión fotoeléctrica apiladas, cada una incluye una capa del tipo de conductividad única, una capa de conversión fotoeléctrica del semiconductor sustancialmente intrínseco y una capa del tipo de conductividad opuesta en este orden un lado de incidencia de luz. Por lo menos uno de la capa del tipo de conductividad opuesta en una unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera dispuesta relativamente cerca al lado de incidencia de luz y la capa del tipo de conductividad única en la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel posterior dispuesta adyacente a aquella unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera incluye una capa compuesta de silicio por lo menos en una parte de esta. La capa compuesta de silicio tiene un espesor de más de 20 nm y menos de 130 nm y una concentración de oxígeno de más de 25% atómico y menos de 60% atómico, e incluye unas partes de fase rica en silicio en una fase de aleación amorfa de silicio y oxígeno.
30
35
40

La primera capa de electrodo se separa en una pluralidad de regiones que corresponden a la pluralidad de celdas de conversión fotoeléctrica mediante una pluralidad de primeras ranuras de aislamiento, la pluralidad de capas de unidad de conversión eléctrica y la segunda capa de electrodo se separan en una pluralidad de regiones que corresponden a la pluralidad de celdas mediante una pluralidad de segundas ranuras de aislamiento, y una ranura de conexión se proporciona entre la primera ranura de aislamiento y la segunda ranura de aislamiento para conectar eléctricamente el primer electrodo de una de las celdas con el segundo electrodo de la siguiente celda vecina.
45

En el caso de formación del dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada, cuando la capa compuesta de silicio se deposita en una cámara de reacción CVD de plasma, es preferible que una relación de mezcla de gas de la fuente dopante con el gas de la fuente de silicio está en un rango de 0.012 a 0.07. Adicionalmente, en el caso de formar el dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada, después se lleva a cabo deposición de hasta una parte del espesor total de la capa compuesta de silicio sobre el sustrato en una cámara de reacción CVD de plasma, el sustrato se puede tomar temporalmente para exponer una superficie de la capa compuesta de silicio al aire ambiente, y luego después el sustrato se introduce de nuevo en la cámara de reacción CVD de plasma, se puede depositar la parte restante del espesor total de la capa compuesta de silicio. En este caso, es preferible que el sustrato se tome desde la cámara de reacción CVD de plasma al aire ambiente después de que se deposita por lo menos el 60% del espesor total de la capa compuesta de silicio.
50
55

Efecto de la Invención

5 En el dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de acuerdo con la presente invención, la luz incidente se refleja parcialmente en la interfaz entre la capa compuesta de silicio y la capa semiconductor que contiene la misma. Esto puede incrementar la corriente generada por la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera. Alternativamente, la capa de conversión fotoeléctrica en la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera se puede hacer más delgada para generar la misma corriente en el caso de que no se proporcione la capa compuesta de silicio.

10 En razón a que se puede formar la capa compuesta de silicio por CVD de plasma de manera similar como en el caso de la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel, la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera, la capa compuesta de silicio y la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel posterior todas se pueden formar en el aparato CVD de plasma similar. Esto elimina la necesidad de proporcionar una instalación para otro sistema requerido de formación de una capa reflectiva intermedia TCO convencional. De acuerdo con lo anterior, es posible reducir los costes de producción y el tiempo del dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada.

15 En el módulo de conversión fotoeléctrica de película delgada del tipo integrado de acuerdo con la presente invención, la capa compuesta de silicio tiene relativamente alta conductividad en oscuridad en una dirección paralela a la superficie de película. De acuerdo con lo anterior, el modelado de la tercera ranura de aislamiento para la separación de la capa reflectiva intermedia TCO convencional no es necesario, de tal manera que se pueden reducir el tiempo y los costes de producción. También es posible evitar la reducción en la eficiencia de conversión fotoeléctrica debido a la pérdida de área que genera potencia debido al suministro de la tercera ranura de aislamiento.

Breve Descripción de los Dibujos

La Figura 1 es una gráfica que muestra la relación entre el índice de refracción de la capa compuesta de silicio con respecto a la luz de 600 nm de longitud de onda y la conductividad en oscuridad de la misma.

25 La Figura 2 es una fotografía que muestra un ejemplo de la imagen del campo oscuro de la capa compuesta de silicio obtenida mediante microscopía electrónica de transmisión.

La Figura 3 es una fotografía que muestra un ejemplo de la imagen de alta resolución de la capa compuesta de silicio obtenida mediante microscopía electrónica de transmisión.

La Figura 4 es una gráfica que muestra un ejemplo del espectro de dispersión Raman de la capa compuesta de silicio.

30 La Figura 5 es una gráfica que muestra la relación entre la concentración de oxígeno de la capa compuesta de silicio y su índice de refracción con respecto a la luz de 600 nm de longitud de onda.

La Figura 6 es una gráfica que muestra la relación entre el espacio de energía óptica y el coeficiente de absorción de la capa compuesta de silicio.

35 La Figura 7 es una gráfica que muestra la relación entre el índice de refracción con respecto a la luz de 600 nm de longitud de onda y el espacio óptico en la capa compuesta de silicio.

La Figura 8 es una gráfica que muestra el espectro de pérdida de energía de fotoelectrones del O1s medido por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X en la capa compuesta de silicio.

40 La Figura 9 es una gráfica que muestra la diferencia de energía entre la energía más superior del fotoelectrón que ha sufrido pérdida de excitación interbanda de O1s y la energía pico del fotoelectrón O1s medido por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X en la capa compuesta de silicio, en relación con el índice de refracción para la luz de 600 nm de longitud de onda.

La Figura 10 es una vista en sección transversal esquemática de un dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de acuerdo con una realización de la presente invención.

45 La Figura 11 es una gráfica que muestra la relación entre el espesor de la capa compuesta de silicio y la reflectancia en la interfaz que tiene en cuenta la interferencia.

La Figura 12 es una fotografía que muestra un ejemplo de imagen de campo brillante mediante microscopía electrónica de transmisión de una sección transversal en un dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de la presente invención.

- La Figura 13 es una fotografía que muestra una imagen del campo oscuro que corresponde a la Figura 12.
- La Figura 14 es una gráfica que muestra la reflectancia de la incidencia de luz sobre el lado del sustrato de vidrio en el dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de la presente invención.
- 5 La Figura 15 es una vista en sección transversal esquemática de un dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada convencional.
- La Figura 16 es una vista en sección transversal esquemática de otro dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada convencional.
- La Figura 17 es una vista en sección transversal esquemática de un dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de acuerdo con otra realización de la presente invención.
- 10 La Figura 18 es una vista en sección transversal esquemática de un dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de acuerdo con una realización adicional de la presente invención.
- La Figura 19 es una vista en sección transversal esquemática de un dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de acuerdo con todavía otra realización de la presente invención.
- 15 La Figura 20 es una gráfica que muestra el valor relativo de la corriente de sensibilidad espectral en el dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de acuerdo con la presente invención.
- La Figura 21 es una vista en sección transversal esquemática de un dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de acuerdo con todavía otra realización de la presente invención.
- La Figura 22 es una vista en sección transversal esquemática de un dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de acuerdo con todavía otra realización de la presente invención.
- 20 La Figura 23 es una vista en sección transversal esquemática de un dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de acuerdo con todavía otra realización de la presente invención.
- La Figura 24 es una vista en sección transversal esquemática de un dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de acuerdo con todavía otra realización de la presente invención.
- 25 La Figura 25 es una vista en sección transversal esquemática de un dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de tres unidades de acuerdo con todavía otra realización de la presente invención.
- La Figura 26 es una vista en sección transversal esquemática de un dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de tres unidades convencional.
- La Figura 27 es una vista en sección transversal esquemática de un dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de tres unidades de acuerdo con todavía otra realización de la presente invención.
- 30 La Figura 28 es una vista en sección transversal esquemática de un dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de tres unidades de acuerdo con todavía otra realización de la presente invención.
- La Figura 29 es una vista en sección transversal esquemática de un módulo de conversión fotoeléctrica del tipo integrado de acuerdo con todavía otra realización de la presente invención.
- 35 La Figura 30 es una vista en sección transversal esquemática de un ejemplo de un módulo de conversión fotoeléctrica del tipo integrado convencional.
- La Figura 31 es una vista en sección transversal esquemática de otro ejemplo de un módulo de conversión fotoeléctrica del tipo integrado convencional.
- La Figura 32 es una vista en sección transversal esquemática de un ejemplo adicional de un módulo de conversión fotoeléctrica del tipo integrado convencional.
- 40 La Figura 33 es una gráfica que muestra la distribución de la concentración de fósforo y la concentración de oxígeno mediante SIMS para un dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Figura 34 es una gráfica que muestra la distribución de la concentración de oxígeno mediante XPS para un dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de acuerdo con otra realización de la presente invención.

La Figura 35 es una gráfica que muestra otros ejemplos de los espectros de dispersión Raman de las capas compuestas de silicio intermedias.

5 Descripción de los Números de Referencia

1: sustrato de vidrio; 2: capa de electrodo transparente; 3: unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera; 3a: primera unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel; 4: capa compuesta de silicio del tipo n; 5: unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel posterior; 5a: segunda unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel; 6: capa de electrodo posterior; 7: capa compuesta de silicio del tipo n; 8: tercera unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel; 31: capa de carburo de silicio amorfo del tipo p; 32, 32a: capa de silicio amorfo del tipo i; 33: capa de silicio microcristalino del tipo n; 33a: capa compuesta de silicio del tipo n; 33b, 33c: capa de silicio microcristalino del tipo n; 34: capa compuesta de silicio del tipo n; 35: capa de silicio microcristalino del tipo n; 36: capa de silicio microcristalino del tipo n; 37: capa compuesta de silicio del tipo n; 38: capa de silicio microcristalino del tipo n; 39: capa de óxido de silicio amorfo del tipo n; 51: capa de silicio microcristalino del tipo p; 1a: capa compuesta de silicio del tipo p; 51b, 51 c: capa de silicio microcristalino del tipo p; 52; 52a: capa de silicio cristalino del tipo i; 53: capa de silicio microcristalino del tipo n; 53a: capa compuesta de silicio del tipo n; 53b, 53c: capa de silicio microcristalino del tipo n; 81: capa de silicio microcristalino del tipo p; 81a: capa compuesta de silicio del tipo p; 82: capa de silicio cristalino del tipo i; 83: capa de silicio microcristalino del tipo n; 101: módulo de conversión fotoeléctrica de película delgada del tipo integrado; 102: sustrato de vidrio; 103: capa de electrodo transparente; 104a: unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera; 104b: unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel posterior; 105: capa reflectiva intermedia TCO; 106: capa de electrodo posterior; 107: capa compuesta de silicio; 110: celda de conversión fotoeléctrica; 121: primera ranura de aislamiento ; 122: segunda ranura de aislamiento ; 123: ranura de conexión; y 124: tercera ranura de aislamiento.

Mejor Modo de Llevar a cabo la Invención

25 Para encontrar un material que tenga un bajo índice de refracción y una alta conductividad, los inventores se concentran en investigar un método para formar aleaciones de silicio y oxígeno mediante CVD de plasma de alta frecuencia. Como resultado, se encuentra que una capa que incluye partes de fase rica en silicio en una fase de aleación amorfa de silicio y oxígeno (aquí, denominada una "capa compuesta de silicio") puede tener un bajo índice de refracción y una alta conductividad.

30 La gráfica de la Figura 1 muestra la relación entre el índice de refracción y la conductividad en oscuridad medida para las capas compuestas de silicio intermedias formadas sobre los sustratos de vidrio. Aquí, se utiliza elipsometría espectral para medir el índice de refracción con respecto a la luz de 600 nm de longitud de onda. La razón por la que se selecciona la longitud de onda de 600 nm es que en un dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo híbrido como uno del tipo del dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada, la caída de la corriente de sensibilidad espectral de la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel amorfa y el aumento de la corriente de sensibilidad espectral de la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel cristalina se cruzan entre sí en la longitud de onda de alrededor de 600 nm. Se puede decir que la película refleja bien la luz de longitud de onda de alrededor de 600 nm, es decir, la película que tiene un bajo índice de refracción con respecto a la luz de 600 nm de longitud de onda, es adecuada para aumentar la corriente generada por la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel amorfa delantera dispuesta más cerca al lado de incidencia de luz.

45 Con los electrodos coplanares adheridos a la capa compuesta de silicio sobre el sustrato, la conductividad en oscuridad se mide en relación con la corriente que fluye en una dirección paralela al sustrato. Como resultado de la investigación detallada de los inventores, se encuentra que el bajo índice de refracción de 1.7 a 2.5 y la relativamente alta conductividad en oscuridad de 10^{-8} S/cm a 10^{-1} S/cm se puede obtener simultáneamente en la capa compuesta de silicio como se ve de la Figura 1. En razón a que el índice de refracción del silicio amorfo o el silicio cristalino con respecto a la luz de 600 nm de longitud de onda es aproximadamente 4, es grande la diferencia en el índice de refracción entre la capa compuesta de silicio y la capa de silicio; asegurando un efecto de reflexión suficiente.

50 Como una realización preferida de la capa compuesta de silicio, la fase rica en silicio puede incluir una fase de cristal de silicio. La Figura 2 muestra una imagen del campo oscuro mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) de una capa compuesta de silicio tomada de un sustrato de vidrio, vista desde una dirección perpendicular a la superficie de película. La imagen del campo oscuro es una imagen obtenida por un haz de electrones difractados en un plano cristalográfico particular. Aunque la difracción no ocurre en una porción amorfa, la difracción es provocada solo por los cristales que incluyen planos cristalográficos en particular ángulos Bragg con respecto al haz de electrones. Sin embargo, las regiones con imágenes brillantes en la imagen del campo oscuro siempre corresponden a partes de la fase de cristal. Esto significa que la Figura 2 indica que las partes de la fase de cristal

se incluyen en la sustancia amorfa. La Figura 3 es una imagen TEM de alta resolución de la misma capa compuesta de silicio como en la Figura 2, de nuevo vista desde la dirección perpendicular a la superficie de película. Es evidente que la película contiene las partes de la fase de cristal, en razón a que se puede confirmar que existen regiones parciales en las que se disponen regularmente redes cristalinas.

5 La gráfica de la Figura 4 muestra un espectro de dispersión Raman de la capa compuesta de silicio de la Figura 2. En esta gráfica, existe un pico pronunciado de modo TO del silicio cristalino en la vecindad de 520 cm^{-1} . Esto significa que las partes de fase rica en silicio en la capa compuesta de silicio incluyen cristales de silicio. En este momento, la relación de intensidad del pico de modo TO del componente de silicio cristalino es 2.5 con respecto al pico de modo TO del componente de silicio amorfo en la vecindad de 480 cm^{-1} .

10 Se ha encontrado que a partir de los experimentos se puede formar la capa compuesta de silicio que tiene un bajo índice de refracción y una alta conductividad en oscuridad por CVD de plasma, utilizando SiH_4 , CO_2 , H_2 y PH_3 (o B_2H_6) como gases de reacción, bajo una gran relación de H_2/SiH_4 para la condición para formar una capa microcristalina, con una relación de CO_2/SiH_4 establecida en un rango desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 10. En este momento, como condiciones para generar plasma, es posible utilizar electrodos de placa paralelos a acoplamiento capacitivo, una frecuencia de suministro de potencia de 10-100 MHz, una densidad de potencia de 50-500 mW/cm^2 , una presión de 50-1000 Pa, y una temperatura de sustrato de 150-250° C. Con el aumento de la relación de CO_2/SiH_4 , la concentración de oxígeno de la capa compuesta de silicio se incrementa momentáneamente. Por otra parte, se ha encontrado a través de los experimentos que cuando la relación de CO_2/SiH_4 se cambia en un rango de más de 0 y menos de 4, la concentración de carbono de la capa compuesta de silicio es menor de 1% atómico, lo que indica que el carbono apenas se introduce en la película, en comparación con el oxígeno.

15 La gráfica de la Figura 5 muestra la relación entre la concentración de oxígeno en la capa compuesta de silicio y el índice de refracción con respecto a la luz de 600 nm de longitud de onda. Como se describirá más adelante con referencia a la Figura 20, para obtener el índice de refracción menor de 2.5 de la capa compuesta de silicio con el fin de aumentar la corriente de salida del dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada mediante el efecto de reflexión de la capa compuesta de silicio, la concentración de oxígeno se puede establecer para que exceda el 25% atómico como se ve a partir de la Figura 5. Para obtener el índice de refracción de menos de 2.1 con el fin de aumentar la corriente de salida por más de 10% mediante el efecto de reflexión (ver Figura 20), la concentración de oxígeno se puede establecer para que sea 40% atómico (ver Figura 5).

20 La conductividad en oscuridad de la capa compuesta de silicio se determina dependiendo de la concentración de oxígeno, la concentración de impureza de dopaje (P o B), y la proporción de las partes de fase de cristal de silicio en la capa. La concentración de oxígeno es preferiblemente 25-60% atómico con el fin de ajustar la conductividad en oscuridad de la capa compuesta de silicio a $10^{-8}\text{ S}/\text{cm}$ a $10^{-1}\text{ S}/\text{cm}$ y el índice de refracción a 1.7 a 2.5. Es decir, existe un límite superior preferible para la concentración de oxígeno de la capa compuesta de silicio, en razón a que el aumento de la concentración de oxígeno en la capa compuesta de silicio provoca la reducción de no solo el índice de refracción sino también de la conductividad en oscuridad.

25 En el caso de una capa compuesta de silicio del tipo n, es preferible establecer la concentración de P como la impureza de dopaje a más de $5 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ y menos de $2 \times 10^{22}\text{ cm}^{-3}$. En el caso de una capa compuesta de silicio del tipo p, la concentración de B como la impureza de dopaje se establece preferiblemente a más de $5 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ y menos de $2 \times 10^{21}\text{ cm}^{-3}$. La conductividad en oscuridad de la capa compuesta de silicio se incrementa cuando se incrementa la concentración P o B. Sin embargo, cuando las impurezas de dopaje se vuelven excesivas, se reduce la proporción de las partes de la fase de cristal, llevando a una reducción no deseada de la conductividad en oscuridad de la capa compuesta de silicio. Sin embargo, es preferible ajustar la concentración de P o B dentro del rango descrito anteriormente.

30 Adicionalmente, como un índice de la proporción de las partes de fase de cristal de silicio en la capa compuesta de silicio, la relación de intensidad del pico de modo TO del componente de silicio cristalino con respecto al pico de modo TO del componente de silicio amorfo medido por dispersión Raman es preferiblemente mayor de 0.5 y menor de 10. Aunque la conductividad en oscuridad de la capa compuesta de silicio se incrementa cuando se incrementa la relación de intensidad de pico, se reduce la proporción del óxido de silicio amorfo en la capa compuesta de silicio y el índice de refracción se incrementa cuando se vuelve muy grande la relación de intensidad de pico. Sin embargo, es preferible ajustar la relación de intensidad de pico de la dispersión Raman dentro del rango descrito anteriormente.

35 En la gráfica de la Figura 1, la conductividad en oscuridad varía con el mismo índice de refracción de la capa compuesta de silicio, debido a que se cambian las condiciones de concentración de oxígeno, concentración de impureza y proporción de las partes de fase de cristal de silicio.

En la capa compuesta de silicio de la presente invención, la conductividad en oscuridad en la dirección de espesor de película se puede mantener alta incluso si se incrementa la concentración de oxígeno para reducir el índice de refracción a menos de 2.5, en razón a que las partes de fase rica en silicio de forma presumible sirven como rutas de transporte de electrones en la dirección de película. Como tal, el suministro de la capa compuesta de silicio entre las unidades de conversión fotoeléctrica delantera y posterior en el dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada afectarían solo ligeramente la resistencia en serie del dispositivo de conversión fotoeléctrica, y así es posible diseñar una capa compuesta de silicio que tiene un espesor y un índice de refracción óptimo para el confinamiento de la luz. Más aún, es posible controlar fácilmente el índice de refracción de la capa compuesta de silicio al ajustar simplemente la concentración de oxígeno al cambiar la relación del gas de CO_2/SiH_4 . Como tal, se puede esperar que se mejore el efecto de confinamiento de luz mediante un diseño óptico más preciso, por ejemplo, al cambiar periódicamente el índice de refracción en la dirección de espesor de película.

Con el fin de suprimir el efecto adverso sobre la resistencia en serie del dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada, se requiere que la capa reflectiva intermedia convencional formada de TCO tal como ZnO tenga alta conductividad en oscuridad de 10^2 S/cm a 10^3 S/cm. Como se conoce de manera general, no es fácil formar un contacto óhmico en la interfaz entre el ZnO y el silicio amorfo o cristalino. En particular, el contacto óhmico es poco probable que se forme en la interfaz entre el ZnO y el silicio amorfo del tipo p o el silicio cristalino del tipo p. En contraste, se ha encontrado a través de investigación detallada que la capa compuesta de silicio que tiene conductividad en oscuridad de 10^{-8} S/cm a 10^{-1} S/cm puede realizar un contacto óhmico favorable con una unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel de silicio amorfo o cristalino. Uno de los motivos concebibles de esto es que la capa compuesta de silicio es una película delgada semiconductor que incluye silicio como su componente principal, similarmente al silicio amorfo y al silicio cristalino.

Adicionalmente, una de las razones por las que se puede formar el contacto óhmico favorable es que presumiblemente existen rutas de corriente a través de las partes de fase de cristal de silicio en la dirección de espesor de la capa compuesta de silicio. Aunque la conductividad en oscuridad en la Figura 1 se mide a través de la corriente que fluye en una dirección paralela a la superficie de película, la corriente fluye principalmente en la dirección de espesor de la capa compuesta de silicio en el dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada. En la imagen TEM del campo oscuro de la Figura 2, las partes de la fase de cristal aparecen como manchas brillantes. Se puede decir que las partes de fase de cristal de silicio que penetran el espesor completo de la capa compuesta de silicio se esparcen en dos dimensiones. Sin embargo, se considera que incluso si es baja la conductividad en oscuridad en la dirección paralela a la superficie de película en la capa compuesta de silicio introducida en el dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada, la corriente fluye en la dirección de espesor principalmente a través de las partes de fase de cristal de silicio, y como resultado es posible suprimir el aumento de la resistencia en serie del dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada.

La gráfica de la Figura 6 muestra la relación entre la energía óptica (E) inversamente proporcional a longitud de onda de la luz y el coeficiente de absorción (α) con respecto a la capa compuesta de silicio. En esta gráfica, una pluralidad de líneas curvas a a g corresponde a una pluralidad de capas compuestas de silicio intermedias que tienen diferentes espacios de energía óptica. El espacio óptico refleja el ancho de banda prohibido en la capa compuesta de silicio. Con una línea $\sqrt{\alpha E}$ trazada para la energía óptica (E), el espacio óptico se obtiene como una energía en una intersección entre una línea extrapolada de la porción lineal en la línea trazada y el eje de $\alpha=0$ (es decir, el espacio óptico se obtiene a partir de la denominada gráfica de Tauc).

En la gráfica de la Figura 6, las líneas curvas se desplazan hacia la derecha o hacia abajo con aumento del espacio óptico de la capa compuesta de silicio, y a saber el coeficiente de absorción se reduce exponencialmente en comparación con la misma energía de luz. Más específicamente, cuando se utiliza la capa compuesta de silicio como la capa reflectiva intermedia, se puede reducir la pérdida de absorción exponencialmente al incrementar el espacio óptico. En comparación con el caso del espacio óptico de 2.05 eV que corresponde al rango de espacio óptico que se describe como adecuado en el Ejemplo 2 de la Técnica Anterior antes mencionado, si se establece que el espacio óptico excede 2.2 eV, el coeficiente de absorción se puede reducir a menos de 1/3 en el amplio rango de energía óptica. En otras palabras, se puede reducir la pérdida de absorción del dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada cuando la capa compuesta de silicio que tiene un espacio óptico de más de 2.2 eV se emplea como la capa reflectiva intermedia.

La gráfica de la Figura 7 muestra la relación entre el índice de refracción con respecto a la luz de 600 nm de longitud de onda y el espacio óptico en relación con la capa compuesta de silicio. Como se ve de la Figura 7, se incrementa el espacio óptico cuando se reduce el índice de refracción, y se incrementa considerablemente en el rango del índice de refracción menor de 2.2. Si es amplio el espacio óptico, se reduce la pérdida de absorción debido a la capa compuesta de silicio, lo cual es preferible para la mejora en las propiedades del dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada. Es decir, cuando el índice de refracción de la capa compuesta de silicio se establece a menos de 2.2, no solo se mejora el efecto de reflexión sino también el efecto de reducir la pérdida de absorción debido al incremento del espacio óptico, que conduce a la mejora en las propiedades del dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada.

5 Cuando una capa compuesta de silicio que tiene un espesor de más de 300 nm se deposita sobre un sustrato de vidrio, su espacio óptico se puede determinar fácilmente a partir del espectro de transmisión, o a partir del espectro de transmisión y el espectro de reflexión. Sin embargo, es difícil medir el espacio óptico de una película que tiene un espesor muy pequeño o el espacio óptico de una capa incluida en una película de la capa apilada. Sin embargo, la medición de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) se lleva a cabo para obtener otro índice, similar al espacio óptico, que refleja el ancho de banda prohibido de la capa compuesta de silicio. La gráfica de la Figura 8 muestra el espectro de pérdida de energía de fotoelectrones medida por la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X para la capa compuesta de silicio.

10 En la Figura 8, una diferencia de energía (en adelante, denominada como "Exps") entre la energía más superior del fotoelectrón que ha sufrido pérdida de excitación interbanda de O1s s y la energía pico del fotoelectrón O1s se obtiene como el índice del ancho de banda prohibido de la capa compuesta de silicio. La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X también se puede abreviar a XPS o ESCA. Los fotoelectrones de la orbita interna excitados al irradiar una muestra con rayos X pueden proporcionar algunos fotoelectrones que escapan en un vacío y se detectan sin perder su energía excitada, y los otros fotoelectrones que escapan en el vacío y se detectan después de por lo menos perder parcialmente la energía excitada en la película. La pérdida de energía en la película se atribuye principalmente a la excitación interbanda y excitación de plasmón. En el caso de la capa compuesta de silicio, la excitación de plasmón es aproximadamente 20 eV que es suficientemente mayor que aquella de la excitación interbanda, de tal manera que se pueden separar estas señales entre sí. Con la porción lineal en la región de espectro que incluye las pérdidas de excitación interbanda que se extrapolan, su punto de cruce con la línea base se determina como la energía más superior, y luego la diferencia entre la energía más superior y la energía pico O1s se obtiene como Exps. En el ejemplo de la Figura 8, el Exps es 3.4 eV. Se puede medir el XPS incluso para una película más delgada que 10 nm. Adicionalmente, si la medición XPS se lleva a cabo mientras que se retira la capa de superficie de película mediante pulverización catódica de iones, también es posible obtener el perfil Exps en la dirección de profundidad de película. De acuerdo con XPS, por lo tanto, es posible medir el Exps incluso para una película delgada de menos de 10 nm de espesor o para cualquier capa incluida en el dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada.

15 La gráfica de la Figura 9 muestra la relación entre el índice de refracción con respecto a la luz de 600 nm de longitud de onda y el Exps en relación con la capa compuesta de silicio. Como se muestra en esta gráfica, el Exps se incrementa repentinamente a medida que el índice de refracción se hace aproximadamente 2.2. Es decir, se muestra que el Exps se puede establecer a más de 2.2 eV con el fin de obtener el índice de refracción de menos de 2.2 para la capa compuesta de silicio en el dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada, se tal manera que se incrementa la corriente por el efecto de reflexión de la capa compuesta de silicio. Se puede decir que es preferible el índice de refracción de menos de 2.2, no solo desde el punto de vista del efecto de reflexión, sino también para reducir la pérdida de absorción en la capa compuesta de silicio.

20 Como ya se describió, en el caso de emplear una capa reflectiva intermedia TCO convencional, es necesario para la capa que tiene alta conductividad en oscuridad de 10^2 S/cm a 10^3 S/cm suprimir el efecto adverso sobre la resistencia en serie del dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada. En contraste, se ha encontrado a través de la investigación detallada que la capa compuesta de silicio puede realizar un buen contacto óhmico con cualquiera de las unidades de conversión fotoeléctrica de silicio amorfo y silicio cristalino, a pesar de su baja conductividad en oscuridad en la dirección paralela a la superficie de película.

25 En razón a que la capa compuesta de silicio puede formar un contacto óhmico favorable incluso si es baja su conductividad en oscuridad hasta de diez dígitos que aquella del TCO, la estructura del módulo de conversión fotoeléctrica del tipo integrado se puede simplificar permitiendo la mejora en la eficiencia de conversión del módulo así como también la reducción de costes. Es decir, como se describirá más adelante en detalle, en el módulo de conversión fotoeléctrica de película delgada del tipo integrado, incluso la estructura desprovista de la tercera ranura de aislamiento 124 como se muestra en la Figura 32 no experimenta el problema de fuga de corriente. Sin embargo, el número de veces de modelado se reduce por 1 en el módulo de conversión fotoeléctrica del tipo integrado, llevando por lo tanto a la reducción de los costes de producción y el tiempo. Adicionalmente, en razón a que no es necesaria la tercera ranura de aislamiento 124, la pérdida de área se puede reducir en la región de conversión fotoeléctrica, llevando por lo tanto a la mejora en la eficiencia de conversión del módulo de conversión fotoeléctrica del tipo integrado.

30 Como otra realización preferida de la capa compuesta de silicio, pueden ser no detectables las partes de fase de cristal de silicio en la parte de fase rica en silicio. Es decir, existe un caso en el que la parte de fase rica en silicio incluye solo silicio amorfo.

35 Aquí, el término "amorfo" se refiere al estado donde no se puede detectar la fase de cristal. Esto también depende de las condiciones CVD de plasma ya sea si la capa compuesta de silicio incluye o no las partes de fase de cristal de silicio. Los inventores han encontrado que, incluso si no se detectan las partes de fase de cristal de silicio en la capa compuesta de silicio con una técnica de análisis conocida, la capa compuesta de silicio puede servir

efectivamente como la capa reflectiva intermedia. Los siguientes modelos (1)-(4) muestran posibles razones del porque la capa compuesta de silicio puede servir efectivamente como la capa reflectiva intermedia en el dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada ya sea si o no incluye partes detectables de la fase de cristal.

5 (1) Los electrones se pueden transportar en la dirección de espesor de película a través de partes pequeñas no detectables de la fase de cristal o partes de baja densidad no detectables de la fase de cristal dentro de la capa compuesta de silicio.

10 (2) Los electrones se pueden transportar en la dirección de espesor de película a través de una región rica en silicio dentro de la capa compuesta de silicio. Como es bien conocido, con las impurezas suficientemente dopadas, el silicio amorfo tipo n exhibe alta conductividad en oscuridad de 10^{-3} S/cm a 10^{-1} S/cm y el silicio amorfo del tipo p exhibe alta conductividad en oscuridad de 10^{-5} S/cm a 10^{-2} S/cm.

15 (3) En el estado inmediatamente anterior a la generación de las partes de la fase de cristal, se generan los precursores de los cristales en la capa compuesta de silicio. Se crean localmente las regiones pequeñas de baja resistividad en comparación con la sustancia amorfa normal, y de acuerdo con lo anterior, se pueden transportar los electrones en la dirección de espesor de película. Es bien conocido que en el caso de una película delgada a base de silicio depositada por el CVD de plasma, las partes de la fase de cristal generadas cada una crece en una forma de columna en la dirección de espesor de película. Sin embargo, se considera que, incluso en la sustancia amorfa inmediatamente antes de la generación de las partes de la fase de cristal, las regiones pequeñas de baja resistividad crecen en la dirección de espesor de película, y los electrones son aptos para viajar en la dirección de espesor.

20 (4) Incluso la capa compuesta de silicio que no incluye las partes de la fase de cristal puede formar un buen contacto óhmico, probablemente porque la capa compuesta de silicio es una película semiconductor que incluye silicio como su componente principal, de formar similar al silicio amorfo y al silicio cristalino.

Se observa que se puede confirmar fácilmente la presencia del silicio amorfo como la fase rica en silicio, en razón a que el pico de modo TO del silicio amorfo aparece en la vecindad de 480 cm^{-1} en la medición de dispersión Raman

25 La Figura 10 muestra esquemáticamente una vista en sección transversal de un dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de acuerdo con una realización de la presente invención. En este dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada, una capa de electrodo transparente 2, una unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel de silicio amorfo como una primera unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel 3, una capa compuesta de silicio 4 de una del tipo de conductividad única (tipo p o tipo n), una unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel de silicio cristalino como una segunda unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel 5, y una capa de electrodo posterior 6 se apilan sucesivamente sobre un sustrato de vidrio 1 como un sustrato transparente. Aunque la capa compuesta de silicio 4 del tipo de conductividad única se muestra como una capa separada de cada una de la primera unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel 3 y la segunda unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel 5 en la Figura 10, se puede considerar como una parte de la capa del tipo de conductividad única (tipo p o tipo n) incluida ya sea en la primera unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel 3
35 o la segunda unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel 5.

40 Para el sustrato transparente, una película de resina transparente o similar se puede emplear además del vidrio, aunque se prefiere un material lo más transparente posible con el fin de hacer una cantidad mayor de luz solar transmitida a y absorbida en la capa de conversión fotoeléctrica. Por la misma razón, es preferible formar un recubrimiento libre de reflexión sobre la superficie de sustrato desde la cual ingresa la luz solar, para reducir por lo tanto la pérdida de la reflexión de luz.

45 Para la capa de electrodo transparente 2, se pueden utilizar el óxido conductor transparente (TCO), tal como el óxido de estaño (SnO_2), óxido de estaño e indio (ITO), óxido de zinc (ZnO) o similares, entre los cuales es particularmente preferible el SnO_2 . Adicionalmente, la interfaz entre la capa de electrodo transparente 2 y la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel 3 preferiblemente tiene una irregularidad que tiene una distancia promedio de 200-900 nm. Para este fin, la capa de electrodo transparente 2 preferiblemente tiene un tamaño de grano promedio de 200-900 nm.

50 Aunque se apilan dos unidades de conversión fotoeléctrica en la Figura 10, es por supuesto posible apilar tres o más unidades de conversión fotoeléctrica entre sí, como se describirá más adelante. En el caso en que se apilan tres o más unidades de conversión fotoeléctrica, solo se puede insertar una capa compuesta de silicio 4, o se puede insertar la capa entre cada posible par de las unidades de conversión fotoeléctrica.

La unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel incluye una capa del tipo de conductividad única, una capa de conversión fotoeléctrica del tipo i del semiconductor sustancialmente intrínseco, y una capa del tipo de conductividad opuesta. La capa del tipo de conductividad única puede ser una capa del tipo p o una capa del tipo n, y en consecuencia, la capa del tipo de conductividad opuesta se convierte en una capa del tipo n o una capa del tipo p.

Debido a que una capa del tipo p se dispone normalmente sobre el lado de incidencia de luz del dispositivo de conversión fotoeléctrica, las capas del tipo de conductividad única 31, 51 en la estructura de la Figura 10 son normalmente capas del tipo p, y capas del tipo conductividad opuesta 33, 43 son capas del tipo n. las capas del tipo i 32, 52, se diseñan para absorber la luz y llevan a cabo la conversión fotoeléctrica, preferiblemente tienen diferentes espacios de banda o se forman de diferentes materiales de longitud de onda de luz que varían uno del otro. Es preferible que el dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada como un todo sea capaz de absorber la luz en el rango de longitud de onda principal (400-1200 nm) de la luz solar. Para este fin, es preferible seleccionar una combinación de una capa de silicio amorfo del tipo i y una capa de germanio y silicio amorfo del tipo i, o una combinación de una capa de silicio amorfo del tipo i y una capa de silicio cristalino del tipo i.

En el caso en que se forme una unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel de película delgada de silicio amorfo como la primera unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera 3 en la Figura 10, aunque las se puedan apilar las capas n-i-p-l en este orden por CVD de plasma, es preferible apilar las capas p-i-n en este orden desde el punto de vista de alcanzar mejor eficiencia de conversión. Por ejemplo, una capa de carburo de silicio amorfo del tipo p 31 dopado con boro como la impureza que determina el tipo de conductividad en una dosis de más de 0.01% atómico, una capa de silicio amorfo del tipo i 32 para ser la capa de conversión fotoeléctrica, y una capa de silicio microcristalino del tipo n 33 dopada con fósforo como la impureza que determina el tipo de conductividad en una dosis de más de 0.01% atómico, se puede apilar en este orden, aunque las capas constituyentes no se restringen a estos ejemplos. Como la capa del tipo p, en cambio también se pueden emplear el silicio amorfo, silicio microcristalino, o nitruro de silicio amorfo. Como la capa del tipo n, en cambio también se puede emplear el silicio amorfo. la capa del tipo conductividad única (tipo p o tipo n) tiene un espesor de preferiblemente más de 3 nm y menos de 100 nm, y más preferiblemente más de 5 nm y menos de 50 nm.

La capa compuesta de silicio 4, una de las características más importantes de la presente invención, sirve para reflejar una parte de la luz después de haberla alcanzado en la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera 3 ubicada en el lado de incidencia de luz, y transmitir la parte restante de la luz a la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel posterior 5. Cuando se utiliza un material a base de silicio para la capa de conversión fotoeléctrica, el índice de refracción de la capa de conversión fotoeléctrica con respecto a la luz de 600 nm de longitud de onda es aproximadamente 4. Sin embargo, el índice de refracción de la capa compuesta de silicio 4 está preferiblemente en el rango de más de 1.7 y menos de 2.5. La conductividad en oscuridad de la capa compuesta de silicio 4 es preferiblemente mayor de 10^{-8} S/cm y menor de 10^{-1} S/cm, debido a que corriente de salida fluye a través de la misma.

La gráfica de la Figura 11 muestra la relación entre el espesor de la capa compuesta de silicio 4 y la reflectancia de luz de 600 nm de longitud de onda, que tiene en cuenta la interferencia entre ambos lados. En este momento, la capa compuesta de silicio tiene el índice de refracción de 2 con respecto a la luz de 600 nm de longitud de onda. Se encuentra a partir de esta gráfica que la capa compuesta de silicio 4 preferiblemente tiene un espesor de más de 20 nm y de menos de 130 nm para producir más del 10% de luz que se refleja al lado de la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera 3. También se encuentra que la capa compuesta de silicio 4 preferiblemente tiene un espesor de más de 50 nm y menos de 100 nm de tal manera que más del 30% de luz se refleja al lado de la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera 3.

La unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera 3, la capa compuesta de silicio 4, y la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel posterior 5 preferiblemente se forman de manera continua, sin ser llevadas a cabo al aire ambiente. Aquí, "sin ser llevada a cabo al aire ambiente" significa que se mantienen en el ambiente libre de contaminación de superficie. Para este fin, se puede emplear cualquiera de los diversos métodos conocidos.

La estructura y espesor de la capa compuesta de silicio 4 así adaptada al dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada se puede analizar con microscopía electrónica de transmisión (TEM). La Figura 12 es una imagen TEM de campo brillante del dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada que tiene una estructura de sustrato de vidrio/ capa de electrodo transparente/ unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel amorfa/ capa compuesta de silicio /unidad de conversión fotoeléctrica cristalina/ capa de electrodo posterior, que muestra una sección transversal tomada en la dirección de espesor en la vecindad de la capa compuesta de silicio. En la imagen de campo brillante de la Figura 12, la capa compuesta de silicio ($\mu\text{-SiO}$) se muestra blanquecina debido a su baja densidad cuando se compara con la capa de silicio amorfo (a-Si) y la capa de silicio cristalino (poli-Si) en ambos lados de esta. La Figura 13 es una imagen del campo oscuro que muestra la misma región que la de la imagen de campo brillante de la Figura 12. En esta imagen del campo oscuro, existen pequeñas partes repartidas a través de la capa compuesta de silicio, que indican la existencia de partes pequeñas de la fase de cristal en la capa compuesta de silicio.

La concentración de oxígeno y la concentración de P o B de la capa compuesta de silicio en el dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada se puede detectar al utilizar cualquiera de los métodos de análisis conocidos. Por ejemplo, se puede emplear SIMS (espectrometría de masa iónica secundaria), ESCA (espectroscopía electrónica para análisis químico), EPMA (microanálisis de sonda electrónica), o espectroscopía

electrónica Auger para analizar la composición, después de retirar la capa de electrodo posterior del dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada mediante un ácido tal como HCl, mientras que se retira la capa de superficie mediante grabado en húmedo, grabado en plasma, pulverización catódica de iones o similares para cambiar la profundidad de la región que se va a medir.

- 5 Adicionalmente, el índice de refracción de la capa compuesta de silicio en el dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada se puede detectar con elipsometría, al exponer la capa compuesta de silicio. Se puede determinar fácilmente la presencia/ausencia de la capa compuesta de silicio con base en una diferencia en la reflectancia de luz que ha ingresado desde el sustrato de vidrio. La gráfica de la Figura 14 muestra los espectros de reflexión de luz que han ingresado desde el lado del sustrato de vidrio, en los dispositivos de conversión fotoeléctrica de capa apilada que incluyen una capa compuesta de silicio con espesor de 60 nm, una capa compuesta de silicio con espesor de 30 nm, y sin capa compuesta de silicio, respectivamente. Con el suministro de la capa compuesta de silicio, la luz se refleja hacia atrás y hacia adelante dentro de la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel amorfa provocando por lo tanto interferencia, y luego, un valor de reflectancia máximo y un valor de reflectancia mínimo que tiene una diferencia de más del 1% entre ellos aparece en el rango de longitud de onda de 500-800 nm. En contraste, sin ningún suministro de la capa compuesta de silicio, los valores de reflectancia máximo y mínimo bien definidos no aparecen en este rango de longitud de onda.

- En el caso en que una unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel de silicio cristalino, por ejemplo, se forme como la segunda unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel 5 sobre la capa compuesta de silicio 4 en el dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de la Figura 10, es preferible que capas p-i-n se apilan en este orden por el CVD de plasma a una temperatura de sustrato de menor de 400° C. Es decir, al formar la misma a una baja temperatura, la capa de conversión fotoeléctrica con base en silicio cristalino como capa de conversión fotoeléctrica del tipo i 52 preferiblemente incluye un gran número de átomos de hidrógeno que terminan e inactivan los defectos de los bordes de los granos de cristal y dentro de los granos. Específicamente, el contenido de hidrógeno de la capa de conversión fotoeléctrica del tipo i 52 está preferiblemente en un rango de 1-15.% atómico. Adicionalmente, es preferible que se forme la capa tipo i como una película del semiconductor sustancialmente intrínseco que tiene una densidad de impureza que determina los átomos del tipo de conductividad de menos de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

- Adicionalmente, es preferible que muchos de los granos de cristal incluidos en la capa de silicio cristalino del tipo i 52 cada uno crezca y se extienda en una forma de columna en una dirección aproximadamente perpendicular a la superficie de película, y provoque un plano de orientación preferencial (110) paralelo a la superficie de película. En el caso de la película delgada de silicio cristalino que tiene dicha orientación de cristal, incluso si la superficie superior del electrodo transparente 2 es sustancialmente plana, la superficie superior de la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel 5 depositada allí exhibe una estructura de superficie con textura con irregularidad fina. Si la superficie superior del electrodo transparente 2 también tiene una estructura de superficie con textura con irregularidad, una estructura con textura con irregularidad fina superpuesta sobre la irregularidad del electrodo transparente 2 se produce sobre la superficie superior de la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel 5, y así es posible obtener una estructura con textura que tenga efecto de confinamiento de luz favorable adecuado para reflejar la luz de un amplio rango de longitud de onda. La capa de silicio cristalino del tipo i preferiblemente tiene un espesor de más de 0.1 μm y menos de 10 μm . Se observa que la capa de silicio cristalino del tipo i se puede reemplazar con una capa del germanio y silicio amorfo (que contiene germanio de, por ejemplo, 30% atómico) o germanio y silicio cristalino como un material de aleación, en razón a que se prefiere que la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel de película delgada sea capaz de absorber la luz en el rango de longitud de onda principal (400-1200 nm) de la luz solar.

- Preferiblemente, el silicio cristalino de la capa del tipo p 51 en la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel de silicio cristalino 5 tiene un espesor en un rango de 3 nm a 25 nm. Si el silicio cristalino de la capa del tipo p 51 es más delgado de 3 nm, no es posible generar un campo eléctrico interno suficiente para extraer externamente los portadores generados por irradiación de luz dentro de la capa de conversión fotoeléctrica de silicio cristalino del tipo i 52. Si la capa del tipo p 51 es más delgada de 25 nm, la pérdida de absorción de luz se incrementa en la capa del tipo p 51. El espesor de la capa de silicio cristalino tipo n 53 está preferiblemente en un rango de 3 nm a 20 nm, de manera similar como en el caso del silicio cristalino de la capa del tipo p

Como la capa de electrodo posterior 6, por lo menos una capa de metal que contiene por lo menos uno de Al, Ag, Au, Cu, Pt y Cr preferiblemente se forma mediante pulverización catódica o evaporación. Una capa TCO (no mostrada) de ITO, SnO₂, ZnO o similares se puede formar entre la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel 5 y el electrodo metálico 6.

- 55 Por ejemplo, el electrodo posterior 6 es preferiblemente una película multi-capas que tiene una película de ZnO con espesor de 10 nm a 150 nm y una película de plata con espesor de a 30 nm a 500 nm formada en este orden. Si la película de ZnO es más delgada de 10 nm, será pobre la adhesión entre la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel de silicio cristalino 5 y la película de plata 6. Por otra parte, si tiene espesor de 150 nm, se incrementará

la absorción de luz en la película de ZnO en sí misma, llevando a la degradación de las propiedades del dispositivo de conversión fotoeléctrica. La película de plata 6 sirve para reflejar la luz del mayor lado de longitud de onda que no se absorbe fácilmente por la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel de silicio cristalino 5, para hacer que la luz vuelva a ingresar a la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel 5. Si la película de plata 6 es más delgada de 30 nm, se reducirán de forma considerable el efecto como la capa reflectiva. Si es más grueso de 500 nm, se incrementarán los costes de producción.

Aunque se ha empleado el sustrato transparente 1 en el ejemplo de la Figura 10, el dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada se puede formar de la capa de electrodo posterior, la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel posterior, la capa compuesta de silicio, la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera y la capa de electrodo transparente apilada sucesivamente sobre un sustrato no transparente, en cuyo caso también se puede incrementar la corriente generada en la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera para mejorar la eficiencia de conversión. En este caso, sin embargo, cada una de la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel posterior y la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera preferiblemente tienen capas de los tipos n-i-p apiladas en este orden desde el del sustrato.

En adelante, se describirán el Ejemplo Comparativo de la técnica convencional y los ejemplos de la presente invención. A través de los dibujos, los mismos números de referencia denotan las mismas o porciones correspondientes, y no se repetirán las descripciones de los mismos.

En primer lugar, los Ejemplos Comparativos 1 y 2 de acuerdo con la técnica convencional y los ejemplos 1-4 de acuerdo con la presente invención se describen para un dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de dos unidades. La Tabla 1 muestra las propiedades de los dispositivos de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de los Ejemplos Comparativos 1, 2 y los ejemplos 1-4. Cada dispositivo de conversión fotoeléctrica tiene un área efectiva de 1 cm^2 , y se miden sus propiedades de salida a 25° C con irradiación de luz AM 1.5 a 100 mW/cm^2 . En la Tabla 1, el circuito de voltaje abierto (Voc), densidad de corriente de cortocircuito (Jsc), factor de llenado (FF) y eficiencia de conversión (Eff) se muestran para cada dispositivo de conversión fotoeléctrica. También mostradas en la Tabla 1 están la corriente de salida de la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera, la corriente de salida de la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel posterior, y la corriente total de salida obtenida mediante medición de sensibilidad espectral, que se muestran como valores relativos normalizados con los valores del Ejemplo Comparativo 1.

Tabla 1

	Capa del tipo N de la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera	Capa reflectiva intermedia	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF	Eff (%)	Corriente de sensibilidad (normalizada con el Ej. Comp. 1)		espectral
							Unidad de conversión fotoeléctrica delantera	Unidad de conversión fotoeléctrica posterior	
Ej. Comp. 1	Silicio microcristalino	-	1.353	11.61	0.734	11.53	1.00	1.00	1.00
Ej. Comp. 2	Óxido de silicio amorfo	-	1.354	11.64	0.730	11.51	0.99	1.01	1.00
Ej. 1	Silicio microcristalino	Capa compuesta de silicio tipo n	1.338	12.71	0.701	11.92	1.09	1.06	1.08
Ej. 2	Capa compuesta de silicio	-	1.340	13.29	0.692	12.32	1.14	1.15	1.14
Ej. 3	Capa compuesta de silicio/ Silicio microcristalino	-	1.346	13.04	0.721	12.65	1.12	1.08	1.12
Ej. 4	Silicio microcristalino/ Capa compuesta de silicio /Silicio microcristalino	-	1.350	12.96	0.732	12.80	1.07	1.11	1.10

(Ejemplo Comparativo 1)

Se fabrica un dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada como se muestra en la Figura 15 como el Ejemplo Comparativo 1. En primer lugar, sobre un sustrato de vidrio con espesor de 1.1 mm de 127 mm cuadrados, una película de SnO₂ que tiene irregularidad de superficie con pequeñas pirámides y un espesor promedio de 800 nm se forma como una capa de electrodo transparente 2 mediante CVD térmico. La capa de electrodo transparente obtenida 2 tiene una resistividad laminar de aproximadamente 9 Ω/□. Su índice Haze medido con una fuente de luz C es de 12%, y la diferencia de nivel promedio d de la irregularidad de superficie es aproximadamente 100 nm. Una unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera 3 que incluye una capa de carburo de silicio amorfo del tipo p con espesor de 15 nm 31, una capa de silicio amorfo del tipo i con espesor de 0.3 μm 32, y una capa de silicio microcristalino del tipo n con espesor de 30 nm 33 se forma sobre la capa de electrodo transparente 2 por CVD de plasma, seguida por formación de una unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel posterior 5 que incluye una capa de silicio microcristalino del tipo p con espesor de 15 nm 51, una capa de silicio cristalino del tipo i con espesor de 2.5 μm 52, y una capa de silicio microcristalino del tipo n con espesor de 15 nm. Después de esto, se forman sucesivamente una película de ZnO dopada con Al con espesor de 90 nm y una película de Ag con espesor de como una capa de electrodo posterior 6 mediante pulverización catódica.

(Ejemplo Comparativo 2)

Se fabrica un dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada como se muestra en la Figura 16 como el Ejemplo Comparativo 2. El dispositivo del Ejemplo Comparativo 2 de la Figura 16 es idéntico al dispositivo del Ejemplo Comparativo 1 excepto que la capa de silicio microcristalino del tipo n 33 en la Figura 15 se reemplaza con una capa de óxido de silicio amorfo del tipo n de espesor de 30 nm 39: El dispositivo del Ejemplo Comparativo 2 tiene una estructura similar a aquella del Ejemplo 2 de la Técnica Anterior antes descrita, excepto que su unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel posterior es una unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel cristalina. La capa de óxido de silicio amorfo del tipo n 39 se forma bajo condiciones de una relación de flujo de gas de SiH₄/CO₂/PH₃/H₂=5/2.5/0.1/100 sccm, una frecuencia de suministro de potencia de 13.56 MHz, una densidad de potencia de 20 mW/cm², una presión de 100 Pa, y una temperatura de sustrato de 200° C. El óxido de capa de silicio amorfo obtenido 39 tiene una concentración de oxígeno de 18% atómico, un índice de refracción de 3.0 con respecto a la luz de 600 nm de longitud de onda, y una conductividad en oscuridad de 1.2 x 10⁻⁶ S/cm. Luego, su relación de intensidad del pico de modo TO del componente de silicio cristalino con el pico de modo TO del componente de silicio amorfo medida por dispersión Raman es 0 lo que indica que no existe fase de cristal.

Como se observa a partir de la Tabla 1, el Ejemplo Comparativo 2 tiene propiedades similares a aquellas del Ejemplo Comparativo 1, que no exhiben aumento de J_{sc} y ni cambio significativo en la corriente de sensibilidad espectral de la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera. Por lo tanto, se puede decir que la capa de óxido de silicio amorfo del tipo n 39 que tiene la concentración de oxígeno de 18% atómico no tiene el efecto de reflejar la luz al lado de la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera 3. En otras palabras, se puede decir que es apenas posible obtener el efecto de reflexión con esta capa de óxido de silicio amorfo del tipo n 39, en razón a que su índice de refracción es tan alto como 3.0, solo ligeramente deferente de aquel de la capa de silicio amorfo y la capa de silicio cristalino.

(Ejemplo 1)

Se fabrica un dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada como se muestra en la Figura 10 como el Ejemplo 1. El dispositivo del Ejemplo 1 difiere del dispositivo del Ejemplo Comparativo 1 de la Figura 15 solo en que se forma una capa compuesta de silicio del tipo n con espesor de 30 nm 4 entre las unidades de conversión fotoeléctrica delantera y posterior 3 y 5. Esta capa compuesta de silicio del tipo n 4 se puede considerar como una parte de la capa del tipo n incluida en la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera 3.

La capa compuesta de silicio del tipo n 4 se forma bajo condiciones de una relación de flujo de gas de SiH₄/CO₂/PH₃/H₂=5/10/0.1/1000 sccm, una frecuencia de suministro de potencia de 13.56 MHz, una densidad de potencia de 100 mW/cm², una presión de 100 Pa, y una temperatura de sustrato de 200° C. La capa de composición de silicio tipo n obtenida 4 tiene una concentración de oxígeno de 42% atómico, un espacio óptico de 2.37 eV, el Exps de 3.5 eV medido por XPS, y un índice de refracción de 2.0 con respecto a la luz de 600 nm de longitud de onda. Luego, su relación de intensidad del pico de modo TO del componente de silicio cristalino al pico de modo TO del componente de silicio amorfo medida por dispersión Raman es 2.0, y su conductividad en oscuridad es 5x10⁻⁶ S/cm.

Como se observa a partir de la Tabla 1, aunque el FF de reduce ligeramente en el Ejemplo 1 en comparación con el Ejemplo Comparativo 1, el J_{sc} se incrementa por más de 1 mA/cm² y se mejora el Eff. La corriente de sensibilidad espectral de la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera se incrementa por 9%, lo que indica que capa compuesta de silicio 4 refleja efectivamente la luz incidente al lado de la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera. Adicionalmente, la corriente de sensibilidad espectral de la unidad de conversión fotoeléctrica

de primer nivel posterior también se incrementa en un 6%. Se considera que la dispersión de luz provocada por la capa compuesta de silicio 4 también resulta en la longitud extendida de la ruta óptica dentro de la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel posterior.

(Ejemplo 2)

5 Se fabrica un dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada como se muestra en la Figura 17 como el Ejemplo 2. El dispositivo del Ejemplo 2 difiere del dispositivo del Ejemplo 1 de la Figura 10 solo en que se emplea una capa compuesta de silicio del tipo n con espesor de 30 nm 4 como la capa del tipo n de la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera 3 para servir como la capa reflectiva intermedia y la capa del tipo n.

10 Como se observa a partir de la Tabla 1, en el Ejemplo 2 en comparación con el Ejemplo 1, el Jsc se incrementa adicionalmente y el se mejora adicionalmente el Eff, y se incrementa las corrientes sensibles a espectro de ambas unidades de conversión fotoeléctrica delantera y posterior, presumiblemente por la siguiente razón. Debido a que la capa compuesta de silicio 4 también sirve como la capa del tipo n de la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera 3, la luz reflejada al lado de la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera 3 y la luz transmitida al lado de la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel posterior 5 ambas no son necesarias para 15 transmitir la capa de silicio microcristalino del tipo n con espesor de 30 nm, lo que resulta en la reducción de la pérdida de absorción. Sin embargo, se observa que se reduce el FF en el Ejemplo 2 en comparación con el Ejemplo Comparativo 1 y el Ejemplo 1, y se considera que la resistencia de contacto se incrementa en la interfaz entre la capa de silicio amorfo del tipo i 32 y la capa compuesta de silicio 4.

20 Una gráfica de la Figura 33 muestra la distribución de la concentración de fósforo y la concentración de oxígeno medido por SIMS en la dirección de espesor del dispositivo de conversión fotoeléctrica que tiene la estructura de capa apilada mostrada en la Figura 17. Un eje horizontal en esta gráfica representa la distancia (μm) en la dirección de espesor, un eje vertical izquierdo representa la concentración atómica (cm^{-3}), y un eje derecho izquierdo representa el número de conteos por segundo (c/s) de SIMS. El electrodo de superficie posterior 6 se retira de antemano por grabado en húmedo con ácido clorhídrico, y la concentración de fósforo y la concentración de oxígeno 25 se miden en la dirección de profundidad (espesor) por SIMS, mientras que se realiza la pulverización catódica de iones hacia el sustrato 1. Como se muestra en la gráfica de la Figura 33, el fósforo y el oxígeno tienen picos claros en la misma ubicación en la dirección de profundidad, lo que significa que existe una capa compuesta de silicio del tipo n.

30 Una gráfica de la Figura 34 muestra distribución de la concentración de oxígeno medido por XPS en la dirección de espesor del dispositivo de conversión fotoeléctrica que tiene la estructura de capa apilada de la Figura 17. Un eje horizontal en esta gráfica representa el tiempo de pulverización catódica (min) en la dirección de espesor, y un eje vertical representa el % atómico. La capa compuesta de silicio incluida en el dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada medido por XPS tiene un espesor de 50 nm y un índice de refracción de 2.18. El electrodo de superficie posterior 6 se retira de antemano por grabado en húmedo con ácido clorhídrico, y la concentración de 35 oxígeno en la dirección de profundidad (espesor) se mide por XPS, mientras que se realiza pulverización catódica de iones hacia el sustrato 1. Como se muestra en la gráfica de la Figura 34, la concentración de oxígeno tiene un pico claro, que prueba la existencia de la capa compuesta de silicio. El valor del pico de la concentración de oxígeno en esta gráfica es aproximadamente 15% atómico, y su anchura media es aproximadamente 110 nm: Tomando el espesor actual de 50 nm de la capa compuesta de silicio en consideración, se encuentra que la concentración de 40 oxígeno de la capa compuesta de silicio medida por XPS es 33% atómico, porque $(15\% \text{ atómico}) \times (110\text{nm}/50\text{nm})=33$.

(Ejemplo 3)

45 Se fabrica un dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada como se muestra en la Figura 18 como el Ejemplo 3. El dispositivo del Ejemplo 3 difiere del dispositivo del Ejemplo 2 de la Figura 17 solo en que la capa del tipo n de la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera 3 se forma al apilar una capa compuesta de silicio del tipo n con espesor de 30 nm 34 como una primera capa del tipo n y una capa de silicio microcristalino del tipo n con espesor de 5 nm 35 como una segunda capa del tipo n. No hace falta decir, que la capa compuesta de silicio del tipo n 34 del Ejemplo 3 se forma bajo condiciones CVD de plasma similares a aquellas para la capa compuesta de silicio del tipo n 4 en los Ejemplos 1 y 2.

50 Como se observa a partir de la Tabla 1, aunque el Jsc en el Ejemplo 3 se reduce ligeramente en comparación con el Ejemplo 2, se mejoran el FF y el Eff. Adicionalmente, aunque la corriente de sensibilidad espectral de la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera en el Ejemplo 3 es ligeramente menor que aquella del Ejemplo 2, es mayor que aquella del Ejemplo Comparativo 1 y el Ejemplo 1. Esto es presumiblemente porque la inserción de la capa de silicio microcristalino del tipo n 35 entre la capa compuesta de silicio del tipo n 34 y la capa de silicio 55 microcristalino del tipo p 51 ha reducido la resistencia de contacto en la interfaz n/p, lo que resulta en la mejora de

FF. Incidentalmente, no es grande la reducción del Jsc en el Ejemplo 3 en comparación con el Ejemplo 2, porque la capa de silicio microcristalino del tipo n 35 insertada en el Ejemplo 3 es tan delgada como 5 nm.

(Ejemplo 4)

5 Se fabrica un dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada como se muestra en la Figura 19 como el Ejemplo 4. El dispositivo del Ejemplo 4 difiere del dispositivo del Ejemplo 2 de la Figura 17 solo en que la capa del tipo n de la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera 3 se forma al apilar una capa de silicio microcristalino del tipo n con espesor de 10 nm 36 como una primera capa del tipo n, una capa compuesta de silicio con espesor de 60 nm del tipo n 37 como una segunda capa del tipo n y una capa de silicio microcristalino del tipo n con espesor de 5 nm 38 como una tercera capa del tipo n.

10 Como se observa a partir de la Tabla 1, aunque el Jsc en el Ejemplo 4 se reduce ligeramente en comparación con el Ejemplo 3, se mejoran el FF y el Eff. Esto es presumiblemente porque la capa de silicio microcristalino del tipo n 36 insertada entre la capa de silicio amorfo del tipo i 32 y la capa compuesta de silicio del tipo n 37 ha reducido la resistencia de contacto en la interfaz i/n, y así se mejora adicionalmente el FF en comparación con el Ejemplo 3. En el Ejemplo 4, la capa de silicio microcristalino del tipo n 36 y la capa de silicio microcristalino del tipo n 38, que
15 excluye la capa compuesta de silicio del tipo n 37, tiene un espesor total de solo 15 nm; que es más delgada que la capa de silicio microcristalino del tipo n con espesor de 30 nm 33 del Ejemplo 1. Esto reduce la pérdida de absorción, y el Jsc se incrementa incluso en comparación con el Ejemplo 1.

(Ejemplo 5)

20 Como el Ejemplo 5, mostrado en una gráfica de la Figura 20 hay valores relativos de las corrientes sensibles a espectro en el caso de cambiar el índice de refracción de la capa compuesta de silicio 4 en el dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada que tiene la estructura mostrada en la Figura 17. La capa compuesta de silicio 4 en el Ejemplo 5 se forma en una manera similar como en los Ejemplos 1 y 2, excepto que la relación de CO_2/SiH_4 se cambia dentro de un rango de 1 a 15 en CDV de plasma. En esta gráfica, un eje horizontal representa el índice de refracción de la capa compuesta de silicio 4 con respecto a la luz de 600 nm de longitud de onda, y un
25 eje vertical representa el valor relativo de la corriente de sensibilidad espectral en el dispositivo del Ejemplo 5, en comparación con aquel del Ejemplo Comparativo 1 de la Figura 15 proporcionado sin capa compuesta de silicio.

30 Como se muestra en la Figura 20, la corriente de sensibilidad espectral de la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera 3 se incrementa de acuerdo con la reducción del índice de refracción de la capa compuesta de silicio 4, y se reduce cuando el índice de refracción se hace más pequeño de aproximadamente 1.8, probablemente por las siguientes razones. Con la reducción del índice de refracción de la capa compuesta de silicio 4, se incrementa la luz reflejada a la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera 3, que conduce a aumentar la corriente de sensibilidad espectral. Cuando el índice de refracción se hace más pequeño de aproximadamente 1.8, sin embargo, se reduce la conductividad en oscuridad de la capa compuesta de silicio 4, y luego la resistividad de la capa compuesta de silicio 4 así como también se incrementa considerablemente la
35 resistencia de contacto en la interfaz, lo que resulta en la reducción de la corriente.

40 La corriente de sensibilidad espectral de la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel posterior 5 también se incrementa de acuerdo con la reducción del índice de refracción de la capa compuesta de silicio 4, y se reduce cuando el índice de refracción se hace más pequeño de aproximadamente 2. En razón a que se incrementa la transmitancia de la capa compuesta de silicio 4 con la reducción del índice de refracción, se incrementa la luz que alcanza la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel posterior 5, incremento por lo tanto la corriente. Cuando el índice de refracción de la capa compuesta de silicio 4 se hace más pequeño de aproximadamente 2, se incrementa la luz reflejada a la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera 3, y en consecuencia, se reduce considerablemente la luz que alcanza la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel posterior 5, lo que resulta en la reducción de la corriente de la unidad posterior 5.

45 Como se ve a partir de la Figura 20, la corriente total sensible a espectro de las unidades de conversión fotoeléctrica delantera y posterior 3 y 5 tiene su valor máximo dependiente del índice de refracción. Cuando el índice de refracción de la capa compuesta de silicio 4 está en un rango de 1.7 a 2.5, la corriente total sensible a espectro del dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada del Ejemplo 5 se incrementa cuando se compara con el Ejemplo Comparativo 1. Con el fin de aumentar la corriente total sensible a espectro del dispositivo de conversión
50 fotoeléctrica del tipo capa apilada del Ejemplo 5 por más de 10% en comparación con el Ejemplo Comparativo 1, el índice de refracción de la capa compuesta de silicio 4 debe estar en un rango de 1.8 a 2.1.

55 En adelante, se dará explicación para los casos donde la capa compuesta de silicio también se utiliza como una parte de capa del tipo de conductividad única (capa del tipo p) en la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel posterior en el dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de dos unidades, en conjunto con el Ejemplo Comparativo 1 de la técnica anterior y los ejemplos 6-9 de la presente invención. Los valores relativos de

las propiedades de estos dispositivos de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada se resumen y enumeran en la Tabla 2.

Tabla 2

	Constitución de la capa del tipo n en la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera	Constitución de la capa del tipo p en la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel posterior	Propiedades de salida (normalizada con el Ej. Comp. 1)			
			Voc	Jsc	FF	Eff
Ej. Comp. 1	Silicio microcristalino	Silicio microcristalino	1.00	1.00	1.00	1.00
Ej. 6	Silicio microcristalino	capa compuesta de silicio	1.00	1.09	0.96	1.04
Ej. 7	capa compuesta de silicio	capa compuesta de silicio	1.00	1.20	0.93	1.11
Ej. 8	Silicio microcristalino/ capa compuesta de silicio	capa compuesta de silicio/ Silicio microcristalino	0.99	1.17	0.97	1.12
Ej. 9	capa compuesta de silicio/ Silicio microcristalino	Silicio microcristalino /capa compuesta de silicio	0.99	1.14	0.98	1.12

5 **(Ejemplo 6)**

Se fabrica un dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada como se muestra en la Figura 21 en el Ejemplo 6. El dispositivo del Ejemplo 6 difiere del dispositivo del Ejemplo Comparativo mostrado en la Figura 15 solo en que la capa del tipo p de la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel posterior 5 se reemplaza con una capa compuesta de silicio del tipo p con espesor de 30 nm 5 1a.

10 La capa compuesta de silicio del tipo p 51 a se forma bajo condiciones de CVD de plasma de una relación de flujo de gas de $\text{SiH}_4/\text{CO}_2/\text{B}_2\text{H}_2=1/2/0.0025/500$ sccm, una frecuencia de suministro de potencia de 13.56 MHz, una densidad de potencia de 100 mW/cm^2 , una presión de 800 Pa, y una temperatura de sustrato de 200°C . La capa de composición de silicio del tipo p obtenida 5 1a tiene una concentración de oxígeno de 29% atómico y un índice de refracción de 2.45 con respecto a la luz de 600 nm de longitud de onda. Luego, su relación de intensidad del pico de modo TO del componente de silicio cristalino con el pico de modo TO del componente de silicio amorfo medida por dispersión Raman es 1.2 y su conductividad en oscuridad es $2 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$.

20 Como se muestra en la Tabla 2, el Jsc y el Eff en el Ejemplo 6 también se mejoran cuando se compara con el Ejemplo Comparativo 1. Se considera que la capa compuesta de silicio del tipo p 51a funciona como la capa reflectiva intermedia, reflejando de forma efectiva la luz incidente al lado de la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera 3, y debido que se ha reemplazado la capa del tipo p de la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel posterior 5 con la capa compuesta de silicio del tipo p altamente transparente 51a, también se reduce la pérdida de absorción de luz. Sin embargo, se observa que se reduce el FF en el Ejemplo 6 cuando se compara con el Ejemplo Comparativo 1, presumiblemente porque la resistencia de contacto se incrementa en la interfaz de la capa de silicio microcristalino del tipo n 33/ capa compuesta de silicio del tipo p 51a o en la interfaz de la capa compuesta de silicio del tipo p 51 a/ capa de silicio cristalino del tipo i 52.

25 **(Ejemplo 7)**

30 Se fabrica un dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada como se muestra en la Figura 22 en el Ejemplo 7. El dispositivo del Ejemplo 7 difiere de aquel del Ejemplo Comparativo 1 mostrado en la Figura 15 solo en que la capa del tipo n de la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera 3 se reemplaza con una capa compuesta de silicio del tipo n con espesor de 30 nm 33a, y la capa del tipo p de la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel posterior 5 se reemplaza con una capa compuesta de silicio del tipo p con espesor de 30 nm 51a. La capa compuesta de silicio del tipo n 33a se forma bajo condiciones CVD de plasma similares a aquellas para la capa compuesta de silicio del tipo n 4 utilizada en los Ejemplos 1 y 2.

35 Se observa a partir de la Tabla 2 que en el Ejemplo 7 el Jsc se incrementa de manera considerable y se mejora el Eff cuando se compara con el Ejemplo Comparativo 1, y el Jsc se incrementa y el Eff se mejora incluso cuando se

compara con el Ejemplo 6, presumiblemente por las siguientes razones. La capa compuesta de silicio del tipo n 33a y la capa compuesta de silicio del tipo p 51a tienen un espesor total de 60 nm, y así se mejoran adicionalmente sus funciones como la capa reflectiva intermedia. Adicionalmente, debido a que la capa del tipo n de la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera 3 y la capa del tipo p de la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel posterior 5 se reemplazan con capas compuestas de silicio intermedias altamente transparentes, se reduce considerablemente la pérdida de absorción de luz. Sin embargo, se observa que se reduce el FF en el Ejemplo 7 en comparación con el Ejemplo Comparativo 1, presumiblemente porque se incrementa la resistencia de contacto en la interfaz de la capa de silicio amorfo del tipo i 32/ capa compuesta de silicio 33a o en la interfaz de la capa compuesta de silicio del tipo p 51a/ capa de silicio cristalino del tipo i 52.

10 (Ejemplo 8)

Se fabrica un dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada como se muestra en la Figura 23 en el Ejemplo 8. El dispositivo del Ejemplo 8 difiere de aquel del Ejemplo 7 mostrado en la Figura 22 solo en que una capa de silicio microcristalino del tipo n con espesor de nm 33b y una capa compuesta de silicio del tipo n con espesor de 30 nm 33a se apilan en este orden como la capa del tipo n 33 de la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera 3, y una capa compuesta de silicio del tipo p con espesor de 30 nm 51a y una capa de silicio microcristalino del tipo p con espesor de 5nm 51b se apilan en este orden como la capa del tipo p 51 de la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel posterior 5.

Como se muestra en la Tabla 2, el FF en el Ejemplo 8 se mejora en comparación con el Ejemplo 7, presumiblemente porque la resistencia de contacto en la interfaz de la capa de silicio amorfo del tipo i 32/ capa compuesta de silicio del tipo n 33a se reduce mediante inserción de capa delgada de silicio microcristalino del tipo n 33b, y la resistencia de contacto en la interfaz de la capa compuesta de silicio del tipo p 51 a/ capa de silicio cristalino del tipo i 52 se reduce mediante inserción de capa delgada de silicio microcristalino del tipo p 51b. Por otra parte, el Jsc en el Ejemplo 8 se reduce ligeramente en comparación con el Ejemplo 7, debido a la pérdida de absorción de luz en la capa de silicio microcristalino del tipo n 33b y la capa de silicio microcristalino del tipo p 51b.

25 (Ejemplo 9)

Se fabrica un dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada como se muestra en la Figura 24 en el Ejemplo 9. El dispositivo del Ejemplo 9 difiere de aquel del Ejemplo 8 mostrado en la Figura 23 solo en que una capa compuesta de silicio del tipo n con espesor de 30 nm 33a y una capa de silicio microcristalino del tipo n con espesor de nm 33c se apilan en este orden como la capa del tipo n 33 de la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera 3, y una capa de silicio microcristalino del tipo p con espesor de 5nm 51c y una capa compuesta de silicio del tipo p con espesor de 30 nm 51a se apilan en este orden como la capa del tipo p 1 de la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel posterior 5.

Como se muestra en la Tabla 2, el FF en el Ejemplo 9 adicionalmente se mejora en comparación con el Ejemplo 8, presumiblemente porque en la interfaz de unión entre las unidades de conversión fotoeléctrica delantera y posterior 3 y 5 donde la influencia de la resistencia de contacto puede ser más considerable, no se dispone una capa compuesta de silicio sino que la unión de la capa de silicio microcristalino del tipo n 33c/ capa de silicio microcristalino del tipo p 51c se forma de manera similar como en el Ejemplo Comparativo 1 de la Figura 15.

(Ejemplo 10)

Se fabrica un dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada como se muestra en la Figura 17 en el Ejemplo 10, de manera similar como en el Ejemplo 2. El dispositivo del Ejemplo 10 difiere de aquel del Ejemplo 2 solo en que el espesor de la capa compuesta de silicio del tipo n 4 de la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera 3 se cambia a 50 nm, y que se cambian las condiciones CVD de plasma. Es decir, las condiciones restantes para formar el dispositivo del Ejemplo 10 son similares a aquellas del Ejemplo Comparativo 1 y el Ejemplo 2.

Más específicamente, la capa compuesta de silicio del tipo n 4 del Ejemplo 10 se forma bajo las condiciones de CVD de plasma de la relación de flujo de gas de $\text{SiH}_4/\text{CO}_2/\text{PH}_3/\text{H}_2=1/3/0.02/100$, la frecuencia de suministro de potencia de 13.56 MHz, la densidad de potencia de 100 mW/cm^2 , la presión de 100 Pa, y la temperatura del sustrato de 200°C . en el Ejemplo 10, a diferencia del caso del Ejemplo Comparativo 2, la dilución del SiH_4 con H_2 se incrementa a 100 veces, que es la condición donde la fase de cristal aparece fácilmente dado que no se contiene CO_2 . La capa de composición de silicio tipo n 4 obtenida bajo estas condiciones tiene una concentración de oxígeno de 44% atómico, un espacio óptico de 2.42 eV, el Exps medido por XPS de 3.6 eV, y una conductividad en oscuridad de $1.2 \times 10^{-12} \text{ S/cm}$. Luego, su índice de refracción con respecto a la luz de 600 nm de longitud de onda es tan bajo como 1.95, que es aproximadamente comparable a aquel de la capa TCO. En esta capa compuesta de silicio, se detecta un pico de modo TO del silicio amorfo por medición de dispersión Raman, lo que proporciona que el silicio amorfo se incluya localmente, aunque no se detecta un pico de modo TO de silicio cristalino. Es decir, la relación de intensidad

(Ic/Ia) del pico de modo TO derivado de la fase de silicio cristalino al pico de modo TO derivado de la fase de aleación amorfa es 0, y no se detecta la fase de cristal de silicio. Incluso difracción rayos X y microscopia electrónica de transmisión, no se detecta la fase de cristal en la capa compuesta de silicio del Ejemplo 10.

5 La Tabla 3 muestra las propiedades de los dispositivos de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada del Ejemplo Comparativo 1 y del Ejemplo 10. Como se observa a partir de la Tabla 3, incluso en el Ejemplo 10 en el que la capa compuesta de silicio no incluye partes de la fase de cristal de silicio, el Jsc se incrementa y el Eff se mejora en comparación con el Ejemplo Comparativo 1. Las corrientes de sensibilidad espectral en la primera y segunda unidades de conversión fotoeléctrica 3 y 5 también se incrementan en el Ejemplo 10. En comparación con el Ejemplo Comparativo 1. Esto muestra que la capa compuesta de silicio 4 funciona como la capa reflectiva intermedia, reflejando efectivamente la luz incidente al lado de la primera unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel 3. Adicionalmente, se considera que la dispersión de luz debido a que la capa compuesta de silicio 4 alarga la longitud de la ruta óptica dentro de la segunda unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel 5. Adicionalmente, se reduce la pérdida de absorción de luz presumiblemente porque se ha reemplazado la capa del tipo n de la primera unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel 3 con capa compuesta de silicio altamente transparente 4. Sin embargo, se observa que se reduce el FF en el Ejemplo 10 en comparación con el Ejemplo Comparativo 1, presumiblemente porque la resistencia de contacto se incrementa en la interfaz de la capa de silicio amorfo del tipo i 32/ capa compuesta de silicio 4 o en la interfaz de la capa compuesta de silicio 4/ capa de silicio microcristalino del tipo p 51.

Tabla 3

	Constitución de la capa del tipo n en la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera	Propiedades de salida (normalizadas con el Ej. Comp. 1)			
		Voc	Jsc	FF	Eff
Ej. Comp. 1	Silicio microcristalino	1.00	1.00	1.00	1.00
Ej.10	Capa de compuesto de silicio	0.99	1.16	0.95	1.09

20

(Ejemplo 11)

25 La gráfica de la Figura 35 muestra los espectros de dispersión Raman medidos mientras que cambia el espesor de la capa compuesta de silicio. En esta gráfica, las capas compuestas de silicio intermedias del Ejemplo 11, el Ejemplo de Referencia 1 y el Ejemplo de Referencia 2 se forman bajo las mismas condiciones de CVD de plasma como aquellas para la capa compuesta de silicio del Ejemplo 10. En el Ejemplo 11, se retira el electrodo posterior 6 del dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada del Ejemplo 10, y el espectro de dispersión Raman se mide mientras que se expone la superficie de la capa compuesta de silicio 4 mediante pulverización catódica de iones. En este momento, la capa compuesta de silicio 4 tiene un espesor de 50 nm. En el Ejemplo de Referencias 1 y 2, capas compuestas de silicio intermedias con espesor de 300 nm y con espesor de 1 µm se depositan sobre sustratos de vidrio, respectivamente.

30

35 En cada uno del Ejemplo 11 y del Ejemplo de Referencia 1 que tienen las capas compuestas de silicio intermedias de 50 nm y 300 nm, respectivamente, solo se observa un pico de modo TO amplio del componente de silicio amorfo en la vecindad de 480 cm⁻¹, como se muestra en la Figura 35, lo que indica que cada capa compuesta no incluye la fase de cristal. En el Ejemplo de Referencia 2 que tiene capa compuesta de silicio con espesor de 1 µm, por otra parte, se observa una saliente en la vecindad de 520 cm⁻¹ en la gráfica de la Figura 35, y se detecta el pico de modo TO mediante el componente de silicio cristalino.

35

40 Como se muestra en la Figura 35, se detecta la fase de cristal cuando se incrementa el espesor de la capa compuesta de silicio, y así se considera que la capa compuesta de silicio del Ejemplo 11 está en un estado inmediatamente antes de la generación de la fase de cristal. Es decir, se puede decir que bajo las mismas condiciones CVD de plasma, la capa compuesta de silicio en el dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada se deposita preferiblemente por tener un espesor de más de 1 µm para incluir por lo tanto partes de la fase de cristal de silicio. Se observa que en las capas compuestas de silicio intermedias del Ejemplo 11 y el Ejemplo de Referencia 1, la fase de cristal no se detecta incluso con difracción rayos X o microscopia electrónica de transmisión.

40

45 En el caso de depositar la capa compuesta de silicio que solo cambia la relación de dilución de hidrógeno en comparación con el Ejemplo 11, la fase de cristal solo se detecta en la capa compuesta de silicio obtenida con la relación de dilución de hidrógeno de más de 120. Adicionalmente, en el dispositivo de conversión fotoeléctrica que

45

5 tiene la estructura de capa apilada del Ejemplo 1, cuando solo la relación de dilución de hidrógeno se cambia en un rango de 50 a 120 en el momento de la precipitación de la capa compuesta de silicio 4, se incrementa el Jsc por más de 5% en comparación con el Ejemplo Comparativo 1 con la relación de dilución de hidrógeno de más de 70. Sin embargo, cuando la capa compuesta de silicio se deposita para uso como la capa reflectiva intermedia en el dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo de capa apilada, se puede decir que es una de las condiciones preferibles para establecer la relación de dilución de hidrógeno a más de 60% en cuyo caso se puede detectar la fase de cristal. Incidentalmente, cuando una capa compuesta de silicio se deposita con las condiciones de deposición de película diferentes de la relación de dilución de hidrógeno se desplazan de las condiciones CVD de plasma adecuadas para la generación de la fase de cristal a aquellas adecuadas para la generación de la fase morfa, la capa compuesta de silicio formada todavía será efectiva para mejorar las propiedades del dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada.

(Ejemplo 12)

15 La Figura 25 muestra esquemáticamente un dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de tres unidades del Ejemplo 12. Este dispositivo de conversión fotoeléctrica se fabrica en una manera similar como en el Ejemplo 1 de la Figura 10 hasta finalización de una unidad de conversión fotoeléctrica de segundo nivel 5a, excepto que se cambian los espesores de las capas del tipo i. La capa de silicio amorfo del tipo i 32a de una unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel de primer nivel 3a en la Figura 25 tiene un espesor de 100 nm, y la capa de silicio cristalino del tipo i 52a de la unidad de conversión fotoeléctrica de segundo nivel 5a tiene un espesor de 1.2 mm. Una segunda capa compuesta de silicio con espesor de 30 nm 7- se forma sobre unidad de conversión fotoeléctrica de segundo nivel 5a, y luego una capa de silicio microcristalino del tipo p con espesor de 15 nm 81, un 2.0 mm capa de silicio cristalino del tipo i con espesor de 2.0 μm 82 y una capa de silicio microcristalino del tipo n con espesor de 15 nm 83. Se forman como una unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel de tercer nivel 8. Después de esto, una capa de ZnO dopada con al con espesor de a 90 nm y una capa de Ag con espesor de 300 nm se forma de manera sucesiva como el electrodo posterior 6 mediante pulverización catódica. La primera capa compuesta de silicio 4 y la segunda capa compuesta de silicio 7 se forman bajo condiciones CVD de plasma similares a aquellas para la capa compuesta de silicio 4 del Ejemplo 1.

Para el dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de tres unidades del Ejemplo 12 así obtenido, las propiedades de salida se miden bajo condiciones similares a aquellas para la Tabla 1. Como resultado, el Voc es 1.905 V, el Jsc es 10.07 mA/cm², el FF es 0.745, y el Eff es 14.29%.

30 **(Ejemplo Comparativo 3)**

Se fabrica un dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de tres unidades como se muestra en la Figura 26 como el Ejemplo Comparativo 3. El dispositivo del Ejemplo Comparativo 3 difiere de aquel del Ejemplo 12 mostrado en la Figura 25 solo en que no incluye la primera y segunda capas compuestas de silicio intermedias 4 y 7. Como resultado de medir las propiedades de salida de este Ejemplo Comparativo 3, el Voc es 1.910 V, el Jsc es 9.50 mA/cm², el FF es 0.749, y el Eff es 13.59%.

Al comparar el Ejemplo 12 y el Ejemplo Comparativo 3, se encuentra que también el dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de tres unidades, el Jsc se incrementa mediante el efecto de reflexión de la capa compuesta de silicio, y se mejora el Eff.

40 En adelante, en relación con el dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de tres unidades, se dará adicionalmente explicación para el Ejemplo Comparativo 4 de la técnica anterior y los ejemplos 13 y 14 de la presente invención. Las propiedades de estos dispositivos de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada se resumen y enumeran con los valores relativos en la Tabla 4.

Tabla 4

	Capa compuesta de silicio entre primera y segunda unidades de conversión fotoeléctrica	Capa compuesta de silicio entre segunda y tercera unidades de conversión fotoeléctrica	Propiedades de salida (normalizadas con el Ej. Comp. 3)			
			Voc	Jsc	FF	Eff
Ej. Comp. 4	Ninguna	Ninguna	1.00	1.00	1.00	1.00

(continuación)

	Capa compuesta de silicio entre primera y segunda unidades de conversión fotoeléctrica	Capa compuesta de silicio entre segunda y tercera unidades de conversión fotoeléctrica	Propiedades de salida (normalizadas con el Ej. Comp. 3)			
Ej. 13	Ninguna	Presente	1.00	1.06	0.99	1.04
Ej. 14	Presente	Presente	1.00	1.06	1.00	1.05

(Ejemplo Comparativo 4)

- 5 Un dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de tres unidades del Ejemplo Comparativo 4 difiere de aquel del Ejemplo Comparativo 3 mostrado en la Figura 26 solo en que el espesor de la capa de silicio cristalino del tipo i 82 en la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel de tercer nivel 8 se cambia de 2.0 μm a 2.5 μm .

(Ejemplo 13)

- 10 Se fabrica un dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de tres unidades como se muestra en la Figura 27 en el Ejemplo 13. El dispositivo de la Figura 27 difiere de aquel del Ejemplo Comparativo 4 solo en que la capa del tipo n de la segunda unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel 5a se reemplaza con una capa compuesta de silicio del tipo n 53a, y la capa del tipo p de la tercera unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel 8 se reemplaza con una capa compuesta de silicio del tipo p 81a. La capa compuesta de silicio del tipo n 53 a se deposita bajo condiciones similares a aquellas para la capa compuesta de silicio del tipo n utilizadas en el
 15 Ejemplo 1, y la capa compuesta de silicio del tipo p 81a se deposita bajo condiciones similares a aquellas para la capa compuesta de silicio del tipo p utilizadas en el Ejemplo 6.

Como se muestra en la Tabla 4, también en el dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de tres unidades del Ejemplo 13, el Jsc se incrementa y el Eff se mejora en comparación con el Ejemplo Comparativo 4, en virtud del efecto de reflexión de las capas compuestas de silicio intermedias.

20 **(Ejemplo 14)**

- Se fabrica un dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de tres unidades como se muestra en la Figura 28 en el Ejemplo 14. El dispositivo del Ejemplo 14 difiere de aquel del Ejemplo Comparativo 4 en que una capa de silicio microcristalino del tipo n con espesor de 5 nm 33b, una capa compuesta de silicio del tipo n con espesor de 50 nm 33a, y una capa de silicio microcristalino del tipo n con espesor de 5 nm 33c se apilan en este
 25 orden como la capa del tipo n 33 de una unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel de primer nivel 3 a, y una capa de silicio microcristalino del tipo n con espesor de 5 nm 53b, una capa compuesta de silicio del tipo n con espesor de 50 nm 53a, y una capa de silicio microcristalino del tipo n con espesor de 5 nm 53c se apilan en este orden como la capa del tipo n 53 de una unidad de conversión fotoeléctrica de segundo nivel 5a. La capa compuesta de silicio del tipo n 33a y la capa compuesta de silicio del tipo n 53a se depositan bajo condiciones similares a
 30 aquellas para la capa compuesta de silicio del tipo n 4 del Ejemplo 10.

Como se muestra en la Tabla 4, también en el dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de tres unidades del Ejemplo 14, el Jsc se incrementa y el Eff se mejora en comparación con el Ejemplo Comparativo 4, en virtud del efecto de reflexión de las capas compuestas de silicio intermedias.

(Ejemplo 15)

- 35 La Figura 29 muestra un módulo de conversión fotoeléctrica de película delgada del tipo integrado de acuerdo con el Ejemplo 15 de la presente invención. El módulo de la Figura 29 difiere del módulo convencional de la Figura 31 solo en que la capa reflectiva intermedia ZnO 105 se reemplaza con una capa compuesta de silicio 107. Los espesores y métodos de formación de las capas incluidos en el módulo del Ejemplo 15 son similares a aquellos del Ejemplo 1. El módulo de la Figura 29 tiene un área de 910 mm x 455 mm, y se conectan 100 celdas de conversión fotoeléctrica divididas en partes mediante modelado en serie entre sí.
 40

(Ejemplos Comparativos 5-7)

5 Un módulo de conversión fotoeléctrica de película delgada del tipo integrado que no incluye la capa reflectiva intermedia como se muestra en la Figura 30 se fabrica como el Ejemplo Comparativo 5. Un módulo como se muestra en la Figura 31, que incluye una thick capa reflectiva intermedia ZnO con espesor de 30 nm 105 formada mediante pulverización catódica, se fabrica como el Ejemplo Comparativo 6. Un módulo como se muestra en la Figura 32, que incluye una capa reflectiva intermedia ZnO 105 y una tercera ranura de aislamiento 124, se fabrica como el Ejemplo Comparativo 7.

La Tabla 5 muestra las propiedades de salida del módulo de conversión fotoeléctrica de película delgada del tipo integrados del Ejemplo 15 y los Ejemplos Comparativos 5-7, medidos bajo condiciones similares a aquellas para la Tabla 1.

10 Tabla 5

	Estructura	Tercera ranura de aislamiento	Capa reflectiva intermedia	Voc (V)	Jsc (A)	FF	Pmax (W)	Eff (%)
Ej. 15	Figura 29	Ninguna	Capa compuesta de silicio	132.3	0.536	0.712	50.5	13.2
Ej. Comp. 5	Figura 30	Ninguna	Ninguna	132.9	0.420	0.729	40.7	10.6
Ej. Comp. 6	Figura 31	Ninguna	znO	108.3	0.506	0.524	28.7	7.5
Ej. Comp. 7	Figura 32	Presente	ZnO	136.5	0.464	0.694	43.9	11.5

15 Como se observa a partir de la Tabla 5, en el Ejemplo Comparativo 6 que incluye la capa reflectiva intermedia ZnO, Voc y FF se reducen notablemente, y la potencia máxima (Pmax) y se reduce de forma considerable la eficiencia de conversión (Eff), cuando se compara con el Ejemplo Comparativo 5 que no incluye la capa reflectiva intermedia. Esto es porque la fuga de corriente fluye a través de la ruta de corriente de capa reflectiva intermedia ZnO 105, la ranura de conexión 123 y la capa de electrodo posterior 106. En el Ejemplo Comparativo 7 que incluye la tercera ranura de aislamiento 124, por otra parte, se suprime dicha fuga de corriente, y por lo tanto se incrementa la corriente de corto circuito (Jsc) y se mejora el Pmax aproximadamente 3 W, cuando se compara con el Ejemplo Comparativo 5.

20 En el Ejemplo 15 que incluye la capa compuesta de silicio 107, el Jsc adicionalmente se incrementa en comparación con el Ejemplo Comparativo 7, y el Pmax se mejora por aproximadamente 10 W en comparación con el Ejemplo Comparativo 5, presumiblemente porque se elimina la pérdida de área debido a la tercera ranura de aislamiento 124 y luego se mejora el Jsc. Adicionalmente, en el Ejemplo 15, la capa de unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera 104a, la capa compuesta de silicio 107 y la capa de unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel posterior 104b se pueden formar de continua por CVD de plasma. Esto evita la contaminación atmosférica de la interfaz entre la capa compuesta de silicio 107 y la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel posterior 104b, que conduce a la mejora of FF.

30 Adicionalmente, en el Ejemplo 15, no se necesita la tercera ranura de aislamiento 124. Esto reduce el número de veces de modelado, y así se puede reducir los costes de producción y el tiempo en comparación con el Ejemplo Comparativo 7. La capa compuesta de silicio 107 se puede formar solo al agregar una tubería de gas para el CO₂ en el aparato de CVD de plasma para formar la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel. Otro equipo de formación de película tal como un aparato de pulverización catódica, de otra forma requerido para formar la capa intermedia de ZnO, se vuelve innecesaria, de tal manera que se pueden reducir considerablemente los costes de producción. Aún adicionalmente, se reduce el número de veces de las etapas de proceso para introducir el sustrato en el aparato de CVD de plasma en vacío, calentar el sustrato allí, y tomar el sustrato del aparato de CVD de plasma por 1 cada una en el Ejemplo 15 cuando se compara con el Ejemplo Comparativo 7, que reduce adicionalmente los costes de producción y el tiempo.

(Ejemplo 16)

Los dispositivos fotoeléctricos del tipo de capa apila de dos unidades cada uno que tiene una estructura de capa apilada como se muestra en la Figura 17 se fabrican en el Ejemplo 16, de manera similar como en el Ejemplo 2. En el Ejemplo 16, sin embargo, los dispositivos de conversión fotoeléctrica como las Muestras 1A y 1B se fabrican a través de procesos ligeramente diferentes entre sí.

5 Para la Muestra 1A, en primer lugar, una capa de electrodo transparente que incluye SnO₂ como su componente principal se forma sobre el sustrato transparente de vidrio 1. El sustrato luego se introduce en un primer aparato de CVD de plasma, y se eleva su temperatura. Después de esto, la capa de carburo de silicio amorfo del tipo p 31, la capa de conversión fotoeléctrica de silicio amorfo del tipo i 32, y una primera parte de la capa compuesta de silicio del tipo n 4 de la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel de silicio amorfo 3 se forman a espesores de 15
10 nm, 300 nm y 40 nm, respectivamente.

La primera parte de la capa compuesta de silicio del tipo n 4 se forma bajo condiciones de una relación de flujo de gas de SiH₄/CO₂/PH₃/H₂=1/3/0.025/200, una frecuencia de suministro de potencia de 13.56 MHz, una densidad de potencia de 120 mW/cm², y una temperatura de sustrato de 180° C. La primera parte de la capa compuesta de silicio del tipo n 4 formada así tiene una concentración de oxígeno de 42% atómico, y un índice de refracción de 2.0 con respecto a la luz de 600 nm de longitud de onda.
15

Después de la deposición de la primera parte de la capa compuesta de silicio del tipo n 4, seguida por evacuación de la cámara de deposición de película, el sustrato se transfiere inmediatamente a una cámara de descarga del primer aparato de CVD de plasma. Luego, después que se llena rápidamente la cámara con gas de nitrógeno, el sustrato se toma al aire ambiente.

20 Después el sustrato se deja en (o se expone a) el aire ambiente durante aproximadamente 40 horas, se introduce en un segundo aparato de CVD de plasma y luego se eleva su temperatura. Una segunda parte de la capa compuesta de silicio del tipo n 4 luego se forma a un espesor de 10 nm. La segunda parte de la capa compuesta de silicio del tipo n 4 tiene un índice de refracción y una concentración de oxígeno similar a aquella de la primera parte de la capa compuesta de silicio 4 formada en el primer aparato de CVD de plasma.

25 Posteriormente, la capa de silicio microcristalino del tipo p 51, la capa de conversión fotoeléctrica de silicio cristalino del tipo i 52 no dopada, y la capa de silicio microcristalino del tipo n 53 se forman en el mismo segundo aparato de CVD de plasma espesores de 15 nm, 2.5 μm y 15 nm, respectivamente. Después de esto, una capa de ZnO dopada con Al con espesor de 90 nm y una capa de plata con espesor de 300 nm se depositan sucesivamente como el electrodo posterior 6 mediante pulverización catódica.

30 El dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de la Muestra 1B difiere del dispositivo de la Muestra 1A solo en que la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel de silicio amorfo 3 a través de la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel de silicio cristalino 5 se forman continuamente en el mismo aparato de CVD de plasma. Es decir, en el dispositivo de la Muestra 1B, el espesor completo de la capa compuesta de silicio del tipo n 4 se deposita continuamente e el mismo aparato de CVD de plasma, sin tomar el sustrato out al aire ambiente durante la deposición.
35

Las propiedades de conversión fotoeléctrica de los dispositivos de conversión fotoeléctrica de las Muestras 1A y 1B se miden bajo condiciones similares a aquellas para la Tabla 1. La eficiencia de conversión del dispositivo de conversión fotoeléctrica de la Muestra 1A es 1.01 en el valor relativo con respecto a la Muestra 1B, que es muy alto a pesar de la exposición al aire ambiente.

40 (Ejemplo 17)

Los dispositivos de conversión fotoeléctrica cada uno que tiene una estructura de capa apilada como se muestra en la Figura 10 se fabrican en el Ejemplo 17, de manera similar como en el Ejemplo 1. En el Ejemplo 17, los dispositivos de conversión fotoeléctrica como las Muestras 2A y 2B se forman a través de los procesos ligeramente diferentes entre sí.

45 El proceso de fabricación del dispositivo de conversión fotoeléctrica de la Muestra 2A es similar a aquel de la Muestra 1A. En el primer aparato de CVD de plasma, la capa de carburo de silicio amorfo del tipo p 31, la capa de conversión fotoeléctrica de silicio amorfo del tipo i 32, la capa de silicio microcristalino del tipo n 33, y una primera parte de la capa compuesta de silicio del tipo n 4 se forman a espesores de 15 nm, 300 nm, 10 nm, y 40 nm, respectivamente. Es decir, la Muestra 2A difiere de la Muestra 1A solo en que la formación de la capa compuesta de silicio del tipo n 4 sigue la formación de la capa de silicio microcristalino del tipo n 33 que tiene alta conductividad y alta cristalinidad en comparación con la capa compuesta de silicio. En la Muestra 2A, la capa de silicio microcristalino del tipo n 33 formada de antemano puede reducir la resistencia de contacto en la interfaz entre la capa de silicio amorfo del tipo i 32 y la capa compuesta de silicio 4, y así las propiedades de conversión fotoeléctrica se mejoran adicionalmente cuando se compara con la Muestra 1A.
50

El dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de la Muestra 2B difiere del dispositivo de la Muestra 2A solo en que el espesor completo de la capa compuesta de silicio del tipo n 4 se deposita continuamente en un aparato sencillo del CVD de plasma, sin tomar sustrato del aire ambiente durante la deposición.

5 Las propiedades de conversión fotoeléctrica de los dispositivos de conversión fotoeléctrica de las Muestras 2A y 2B se miden bajo condiciones similares a aquellas para la Tabla 1. La eficiencia de conversión del dispositivo de conversión fotoeléctrica de la Muestra 2A en comparación con la Muestra 2B es 1.01 en el valor relativo, que es muy alto a pesar de la exposición al aire ambiente.

(Ejemplo 18)

10 En el Ejemplo 18, las muestras adicionales se fabrican al cambiar diversamente el índice de refracción con respecto a la luz de 600 nm de longitud de onda y la concentración de oxígeno de la capa compuesta de silicio 4 del Ejemplo 17. La Tabla 6 muestra eficiencias de conversión fotoeléctrica de las muestras expuestas o no expuestas al aire ambiente después de deposición de hasta la primera parte en el espesor de la capa compuesta de silicio 4, en valores relativos con respecto a la Muestra 2B.

Tabla 6

Concentración de oxígeno en la película (% atómico)	Índice refractivo	Eficiencia de conversión fotoeléctrica (valor relativo)			
		Expuesto al aire ambiente		No expuesto al aire ambiente	
0	4.0	Ejemplo Comparativo 01A	0.83	Ejemplo Comparativo 01B	0.87
19	2.8	Ejemplo Comparativo 02A	0.92	Ejemplo Comparativo 02B	0.95
25	2.5	Muestra 3A	0.97	Muestra 3B	0.97
33	2.2	Muestra 4A	0.99	Muestra 4B	0.99
42	2.0	Muestra 2A	1.01	Muestra 2B	1.00
51	1.8	Muestra 5A	1.04	Muestra 5B	1.03

15 Se encuentra a partir de la Tabla 6 que, cuando se incrementa la concentración de oxígeno de la capa compuesta de silicio 4 y se reduce el índice de refracción, se reduce el efecto como la capa reflectiva intermedia y se mejora la eficiencia de conversión fotoeléctrica. En comparación entre la muestra expuesta al aire ambiente y la otra muestra no expuesta al aire ambiente tienen la misma concentración de oxígeno y el mismo índice de refracción de la capa compuesta de silicio 4, las Muestras 2A, 3A, 4A, 5A expuestas al aire ambiente cada una que tiene concentración de oxígeno de más de 25% o índice de refracción de menos de 2.5 exhiben sus eficiencias de conversión fotoeléctrica iguales a o superiores a aquellas de las Muestras 2B, 3B, 4B, 5B no expuestas al aire ambiente. La capa compuesta de silicio originalmente contiene oxígeno y por lo tanto es menos probable que experimente un efecto de aumento adverso en la resistencia debido a la oxidación de superficie o similares. Por lo tanto, la mayor concentración de oxígeno y menor índice de refracción de la capa compuesta de silicio pueden reducir la influencia de la exposición al aire ambiente de las propiedades de conversión fotoeléctrica.

(Ejemplo 19)

30 Las Muestras adicionales similares a la Muestra 2A del Ejemplo 17 se fabrican en el Ejemplo 19. Específicamente, en el Ejemplo 19, la relación entre la primera y segunda partes en el espesor total de la capa compuesta de silicio 4 se cambia diversamente. La Tabla 7 muestra eficiencias de conversión fotoeléctrica de las muestras expuestas al aire ambiente después de la deposición de hasta la primera parte en el espesor de la capa compuesta de silicio 4, en valores relativos con respecto al Ejemplo Comparativo 02B no expuesto al aire ambiente.

Tabla 7

	Espesor de la capa de compuesto de silicio (nm) 33a/33b	Eficiencia de conversión fotoeléctrica (valor relativo)
Ejemplo Comparativo 02B	(No expuesto al aire ambiente)	1.00
Ejemplo Comparativo 03A	0/50	0.97
Muestra 6A	10/40	1.00
Muestra 7A	20/30	1.00
Muestra 8A	30/20	1.02
Muestra 2A	40/10	1.01
Ejemplo Comparativo 04A	50/0	0.81

5 Como se muestra en la Tabla 7, en el Ejemplo Comparativo 03A, el espesor de la capa compuesta de silicio 4 antes de exposición al aire ambiente es 0, lo que indica que la muestra se expone al aire ambiente entre la formación de la capa de silicio microcristalino del tipo n 33 y la formación de la capa compuesta de silicio del tipo n 4 en la Figura 10. Bajo la influencia de la exposición al aire ambiente de la superficie de la capa de silicio microcristalino del tipo n 33 que originalmente casi no contiene oxígeno, la eficiencia de conversión fotoeléctrica del Ejemplo Comparativo 03A se reduce ligeramente cuando se compara con el Ejemplo Comparativo 2B. En el Ejemplo Comparativo 04A, el espesor de deposición de la capa compuesta de silicio 4 después de exposición al aire ambiente es 0, lo que indica que la estructura se expone al aire ambiente entre la formación de la capa compuesta de silicio del tipo n 4 y la capa de silicio microcristalino del tipo p 51 en la Figura 10. En razón a que la interfaz de unión n-p o la interfaz de unión de túnel entre las unidades de conversión fotoeléctrica se expone al aire ambiente, la eficiencia de conversión fotoeléctrica del Ejemplo Comparativo 04A se reduce considerablemente cuando se compara con Ejemplo Comparativo 02B.

15 En cada una de las Muestras 6A, 7A, 8A y 2A, por otra parte, las partes en espesor de la capa compuesta de silicio del tipo n se forman inmediatamente antes de e inmediatamente después de la exposición al aire ambiente, lo que hace posible obtener la eficiencia de conversión fotoeléctrica igual a o superior a aquella del Ejemplo Comparativo 02B no expuesto al aire ambiente. Particularmente, en cada una de las Muestras 8A y 2A, la primera parte de 60% o más del espesor total de la capa compuesta de silicio del tipo n 4 se forma antes de la exposición al aire ambiente, lo que hace posible obtener la eficiencia de conversión fotoeléctrica superior a aquella del Ejemplo Comparativo 02B. Esto es presumiblemente porque se retira los átomos dopantes excesivos dentro de la capa compuesta de silicio 4 y las capas del tipo de conductividad durante la evacuación de la cámara de deposición de película y el recalentamiento del sustrato que se lleva a cabo antes de la deposición de película en el segundo aparato de CVD de plasma en el que se ha introducido el sustrato después de la exposición al aire ambiente. Dicho efecto es más considerable cuando la primera parte de la capa compuesta de silicio formada antes de la exposición al aire ambiente constituye el 60% o más del espesor total, lo que resulta en la mejora de la eficiencia de conversión fotoeléctrica.

(Ejemplo 20)

30 Los dispositivos de conversión fotoeléctrica cada uno que tiene una estructura de capa apilada como se muestra en la Figura 10 se fabrican en el Ejemplo 20, de manera similar como en el Ejemplo 1. En el Ejemplo 20, diversas muestras de dispositivos de conversión fotoeléctrica se fabrican al cambiar las relaciones de la mezcla de gas durante el CVD en plasma de la capa compuesta de silicio 4.

35 En la Muestra 9, en primer lugar, la capa de electrodo transparente 2 que incluye SnO₂ como su componente principal se forma sobre el sustrato transparente de vidrio 1. Después de esto, el sustrato se introduce en un aparato de CVD de plasma y se eleva su temperatura para depositar la capa de carburo de silicio amorfo del tipo p 31, la capa de conversión fotoeléctrica de silicio amorfo del tipo i 32, y la capa de silicio microcristalino del tipo n 33 de la

unidad de conversión fotoeléctrica del primer nivel de silicio amorfo 3, y luego la capa compuesta de silicio del tipo n 4 a espesores de 15 nm, 300 nm, 10 nm y 50 nm, respectivamente.

5 La capa compuesta de silicio del tipo n 4 se forma bajo condiciones de CVD de plasma de una relación de flujo de gas de $\text{SiH}_4\text{CO}_2/\text{PH}_3/\text{H}_2=1/5/0.025/360$, una frecuencia de suministro de potencia de 13.56 MHz, una densidad de potencia de 150 mW/cm^2 , y una temperatura de sustrato de 180° C . Una capa compuesta de silicio del tipo n formada a un espesor de 300 nm sobre un sustrato de vidrio bajo las mismas condiciones tiene un índice de refracción de 1.83 con respecto a la luz de 600 nm de longitud de onda, una concentración de fósforo de $6.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ medida por espectrometría de masa iónica secundaria (SIMS), y una concentración de oxígeno de 52% atómico. Entonces, tiene una relación de intensidad (Ic/Ia) de 2.5 del pico de modo TO derivada de la fase de silicio cristalino al pico de modo TO derivado de la fase de aleación amorfa en el espectro de dispersión Raman.

10 Luego, en el aparato de CVD de plasma, la capa de silicio microcristalino del tipo p 51, la capa de conversión fotoeléctrica de silicio cristalino del tipo i ni dopada 52, y la capa de silicio microcristalino del tipo n 53 de la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel de silicio cristalino 5 se forman a espesores de 15 nm, $2.5 \mu\text{m}$ y 15 nm, respectivamente. Después de esto, una capa de ZnO dopada con Al con espesor de 300 nm se forma de manera sucesiva como el electrodo posterior 5 mediante pulverización catódica.

15 Las muestras 10-12 y los Ejemplos Comparativos 05-07 difieren de la Muestra 9 solo en que la relación de mezcla del gas de fuente de dopaje PH_3 al gas de la fuente de silicio SiH_4 en el CVD de plasma se cambia de manera diversa para la capa compuesta de silicio del tipo n 4 incluida aquí.

20 La Tabla 8 muestra, para las Muestras 9-12 y los Ejemplos Comparativos 05-07, la relación de mezcla de gas para la deposición de la capa compuesta de silicio 4, el índice de refracción con respecto a la luz de 600 nm de longitud de onda, la concentración de fósforo, la concentración de oxígeno, y la relación de intensidad de pico (Ic/Ia) en el espectro de dispersión Raman, junto con la eficiencia de conversión fotoeléctrica en el valor relativo con respecto a la Muestra 9.

Tabla 8

	Relación de mezcla de gas $\text{SiH}_4\text{CO}_2/\text{PH}_3/\text{N}_2$	Índice refractivo	Concentración de fósforo (cm^3)	Concentración de oxígeno (%)	Ic/Ia	Eficiencia de conversión (valor relativo)
Ejemplo Comparativo 05	1/5/0.01/360	1.76	2.4×10^{20}	54	0.9	0.81
Muestra 10	1/5/0.012/360	1.79	3.1×10^{20}	53	1.5	0.95
Muestra 9	1/5/0.025/360	1.83	6.0×10^{20}	52	2.5	1.00
Muestra 11	1/5/0.05/360	1.86	1.1×10^{21}	52	3.0	0.97
Muestra 12	1/5/0.07/360	1.88	1.8×10^{21}	51	3.3	0.95
Ejemplo Comparativo 06	1/5/0.08/360	1.9	2.0×10^{21}	50	3.6	0.91
Ejemplo Comparativo 07	1/5/0.1/360	1.95	2.5×10^{21}	48	4.0	0.89

25 Como se ve a partir del Ejemplo Comparativo 05 en la Tabla 8, cuando la capa compuesta de silicio tiene una baja concentración de fósforo, es menor el índice de refracción, mientras que el Ic/Ia es bajo, provocando una alta resistividad de la capa compuesta de silicio. Luego, se reduce la eficiencia de conversión fotoeléctrica debido al aumento de la resistencia en serie en el dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada. Por otra parte, se considera que los átomos de fósforo tienen el efecto de promover el crecimiento de la fase de cristal de silicio. Sin embargo, cuando la concentración de fósforo se incrementa como en las Muestras 9-12, la conductividad de la capa compuesta de silicio se mejora considerablemente con el efecto sinérgico del aumento de Ic/Ia y el aumento de la concentración dopante. Si la relación de mezcla de PH_3 y por lo tanto la concentración de fósforo son muy altas como en los Ejemplos Comparativos 06-07, sin embargo, aunque la conductividad es alta debido a la fase de cristal

5 de silicio, los átomos de fósforo excesivos se introducen de forma indeseable al lado de la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel de silicio cristalino 5, lo que resulta en la degradación de las propiedades de conversión fotoeléctrica. Como tal, se encuentra a partir de los resultados de las Muestras 9-12 que exhiben altas eficiencias de conversión fotoeléctrica de 0.95 o más en valores relativos, que la concentración de fósforo preferible está en el rango de $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ a $1.8 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, y la relación de mezcla de gas PH_3/SiH_4 preferible está en el rango de 0.012 a 0.07.

Las Muestras 13-15 y los Ejemplos Comparativos 08-09 adicionalmente fabricados difieren de la Muestra 9 solo en que la relación de mezcla de la fuente de gas de oxígeno CO_2 al gas de la fuente de silicio SiH_4 en CVD de plasma se cambia de forma diversa en un rango de 2 a 7 para capa compuesta de silicio del tipo n 4 incluida aquí.

10 La Tabla 9 muestra, para las Muestras 9, 13-15 y los Ejemplos Comparativos 08-09, la relación de mezcla de gas para la deposición de la capa compuesta de silicio 4, el índice de refracción con respecto a la luz de 600 nm de longitud de onda, la concentración de fósforo, la concentración de oxígeno, y la relación de intensidad de pico (I_c/I_a) en el espectro de dispersión Raman, junto con la eficiencia de conversión fotoeléctrica en el valor relativo con respecto a la Muestra 9.

15 Tabla 9

	Relación de mezcla de gas $\text{SiH}_4/\text{CO}_2/\text{PH}_3/\text{H}_2$.	Índice refractivo	Concentración de fósforo (cm^3)	Concentración de oxígeno (%)	I_c/I_a	Eficiencia de conversión (valor relativo)
Ejemplo Comparativo 08	1/2/0.025/360	2.35	1.2×10^{21}	31	4.3	0.92
Muestra 13	1/3/0.025/360	2.0	9.1×10^{20}	42	3.8	0.95
Muestra 14	1/4/0.025/360	1.92	7.9×10^{20}	49	3.1	0.99
Muestra 9	1/5/0.025/360	1.83	6.0×10^{20}	52	2.5	1.00
Muestra 15	1/6/0.025/360	1.76	5.1×10^{20}	56	1.5	0.95
Ejemplo Comparativo 09	1/7/0.025/360	1.71	4.3×10^{20}	59	0.7	0.82

20 Cuando la capa compuesta de silicio tiene una baja concentración de oxígeno y un alto índice de refracción como en el Ejemplo Comparativo 08 en la Tabla 9, es alta su conductividad. Sin embargo, el efecto de reflexión es débil y se incrementa la pérdida de absorción, de tal manera que no es posible para alcanzar una buena eficiencia de conversión en el dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada. En el Ejemplo Comparativo 09, la concentración de oxígeno en la capa compuesta de silicio es alta y el índice de refracción es bajo, mientras que es bajo el I_c/I_a y por lo tanto la proporción de la fase de cristal de silicio es extremadamente pequeña, provocando el incremento en la resistividad de la capa compuesta de silicio. La eficiencia de conversión fotoeléctrica es baja debido al incremento en la resistencia en serie del dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada. De acuerdo con lo anterior, se encuentra a partir de los resultados de las Muestras 9 y 13-15 que exhiben altas eficiencias de 0.95 o más en valores relativos, que el índice de refracción de la capa compuesta de silicio es preferiblemente 2.0 o menor, la concentración de oxígeno es preferiblemente el 40% o más, y la relación de intensidad de pico I_c/I_a en el espectro de dispersión Raman es preferiblemente 1.5 o más.

Aplicabilidad Industrial

30 Como se describió anteriormente, de acuerdo con la presente invención, es posible mejorar la eficiencia de conversión fotoeléctrica y reducir los costes de producción del dispositivo de conversión fotoeléctrica de capa delgada del tipo de capa apilada y el módulo de conversión fotoeléctrica de película delgada del tipo integrado.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada que comprende una pluralidad de unidades de conversión fotoeléctrica (3; 5) apiladas sobre un sustrato (1), cada una de las cuales incluye una capa del tipo de conductividad única (31; 51), una capa de conversión fotoeléctrica (32; 52) del semiconductor sustancialmente intrínseco, y una capa del tipo de conductividad opuesta (33; 53) en este orden desde un lado de incidencia de luz, en donde
- 10 por lo menos una de dicha capa del tipo de conductividad opuesta (33) en una unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera (3) se dispone más cerca al lado de incidencia de luz y dicha capa del tipo de conductividad única (51) en una unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel posterior (5) se dispone adyacente a dicha unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera (3) incluye una capa compuesta de silicio (4) por lo menos en una parte de esta, y caracterizado porque
- dicha capa compuesta de silicio (4) tiene un espesor de más de 20 nm y menos de 130 nm y una concentración de oxígeno de más de 25% atómico y menos de 60% atómico, e incluye partes de fase rica en silicio en una fase de aleación amorfa de silicio y oxígeno.
- 15 2. El dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha parte de fase rica en silicio incluye una fase de cristal de silicio.
3. El dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha parte de fase rica en silicio incluye silicio amorfo dopado.
- 20 4. El dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de acuerdo con la reivindicación 1, en donde índice de refracción de dicha capa compuesta de silicio con respecto a la luz de 600 nm de longitud de onda es mayor de 1.7 y menor de 2.5.
5. El dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho sustrato es transparente, y un espectro reflexión de luz que ha pasado a través del sustrato e ingresa a dichas unidades de conversión fotoeléctrica apiladas tiene por lo menos un valor máximo y por lo menos un valor mínimo de reflectancia en un rango de longitud de onda de 500 nm a 800 nm, y una diferencia entre dicho valor máximo y dicho valor mínimo es por lo menos 1%.
- 25 6. El dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la conductividad en oscuridad de dicha capa compuesta de silicio es mayor de 10^{-8} S/cm y menor de 10^{-1} /cm.
- 30 7. El dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en dicha capa compuesta de silicio, una relación de intensidad de un pico de modo TO derivado de las partes de fase de silicio cristalino a un pico de modo TO derivado de dicha fase de aleación amorfa, medida por dispersión Raman, es mayor de 0.5 y menor de 10.
8. El dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de acuerdo con la reivindicación 1, en donde un espacio de energía óptica de dicha capa compuesta de silicio es por lo menos 2.2 eV.
- 35 9. El dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en dicha capa compuesta de silicio, una diferencia de energía entre la energía más superior de un fotoelectrón que ha experimentado la pérdida de excitación interbanda de O1s y de energía pico del fotoelectrón O1s, medido por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, es por lo menos 2.2 eV.
- 40 10. El dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de acuerdo con la reivindicación 1, en donde una concentración de átomo dopante en dicha capa compuesta de silicio está en un rango de 3×10^{20} cm⁻³ a 1.8×10^{21} cm⁻³.
- 45 11. Un método para formar el dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de la reivindicación 1, en donde dicho sustrato, que tiene dicha capa compuesta de silicio depositada con una parte de su espesor total en una cámara de reacción CVD de plasma, se toma temporalmente para exponer una superficie de dicha capa compuesta de silicio al aire ambiente, y después dicho sustrato se introduce de nuevo en una cámara de reacción CVD de plasma, se deposita la parte restante del espesor total de dicha capa compuesta de silicio.
12. El método de acuerdo con la reivindicación 11, en donde dicho sustrato de toma de dicha cámara de reacción CVD de plasma al aire ambiente después de que se deposita por lo menos 60% del espesor total de dicha capa compuesta de silicio.

13. Un método para formar el dispositivo de conversión fotoeléctrica del tipo capa apilada de la reivindicación 1, en donde una relación de mezcla del gas de fuente dopante al gas de la fuente de silicio para- deposición de dicha capa compuesta de silicio en una cámara de reacción CVD de plasma está en un rango de 0.012 a 0.07.

14. Un módulo de conversión fotoeléctrica del tipo integrado, en donde

5 una primera capa de electrodo (103), una pluralidad de capas de unidad de conversión eléctrica (104a; 104b) y una segunda capa de electrodo (106) apiladas sucesivamente sobre un sustrato (102) se separan por una pluralidad de ranuras de aislamiento (121; 122) para formar una pluralidad de celdas de conversión fotoeléctrica (110), y las celdas se conectan eléctricamente en serie entre sí a través de una pluralidad de ranuras de conexión (123),

10 cada una de celdas de conversión fotoeléctrica tiene una pluralidad de unidades de conversión fotoeléctrica apiladas, cada una incluye una capa del tipo de conductividad única, una capa de conversión fotoeléctrica del semiconductor sustancialmente intrínseco y una capa del tipo de conductividad opuesta en este orden del lado de incidencia de luz

15 por lo menos una de dicha capa del tipo de conductividad opuesta en una unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera (104a) dispuesta más cerca al lado de incidencia de luz y dicha capa del tipo de conductividad única en una unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel posterior (104b) dispuesta adyacente a la unidad de conversión fotoeléctrica de primer nivel delantera incluye una capa compuesta de silicio (107) por lo menos en una parte de esta, y

20 caracterizado porque dicha capa compuesta de silicio (107) tiene un espesor de más de 20 nm y menos de 130 nm y una concentración de oxígeno de más de 25% atómico y menos de 60% atómico, e incluye partes de fase rica en silicio en una fase de aleación amorfa de silicio y oxígeno.

15. El módulo de conversión fotoeléctrica del tipo integrado de acuerdo con la reivindicación 14, en donde dicha primera capa de electrodo (103) se separa en una pluralidad de regiones

25 que corresponden a dicha pluralidad de celdas de conversión fotoeléctrica (110) mediante una pluralidad de primeras ranuras de aislamiento (121), dicha pluralidad de capas de unidad de conversión eléctrica (104a; 104b) y dicha segunda capa de electrodo (106) se separan en una pluralidad de regiones que corresponden a dicha pluralidad de celdas mediante una pluralidad de segundas ranuras de aislamiento (122), y una ranura de conexión (123) se proporciona entre dicha primera ranura de aislamiento (121) y dicha segunda ranura de aislamiento (122) para conectar eléctricamente dicho primer electrodo de una de dichas celdas con dicho segundo electrodo de su celda vecina.

FIG.1

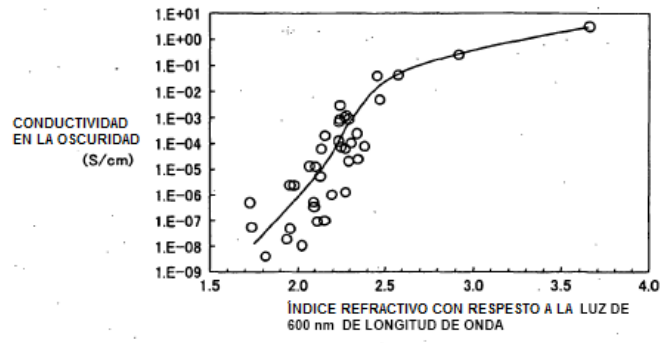


FIG.2

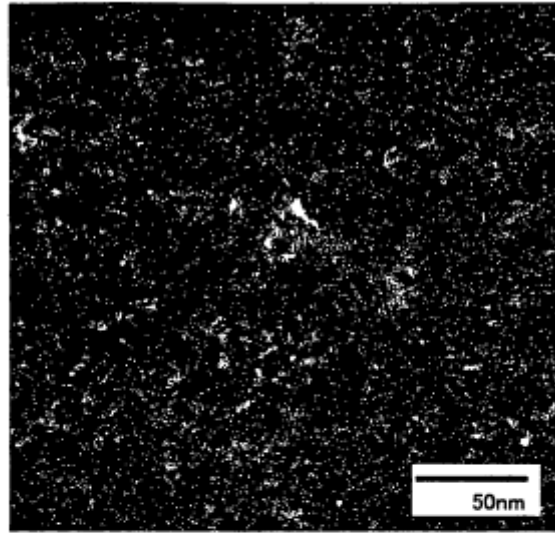


FIG.3

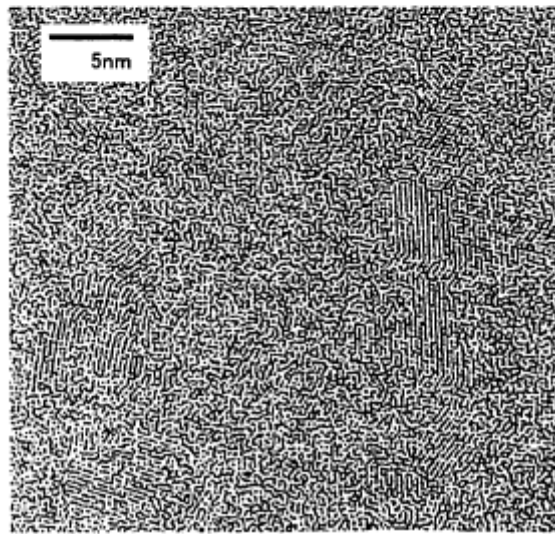


FIG.4

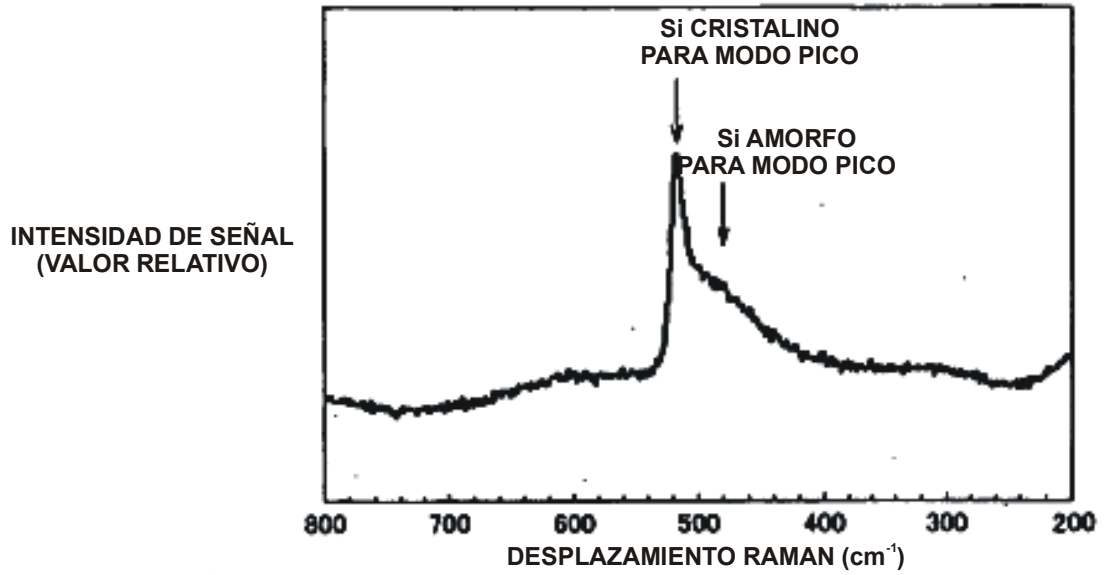


FIG.5

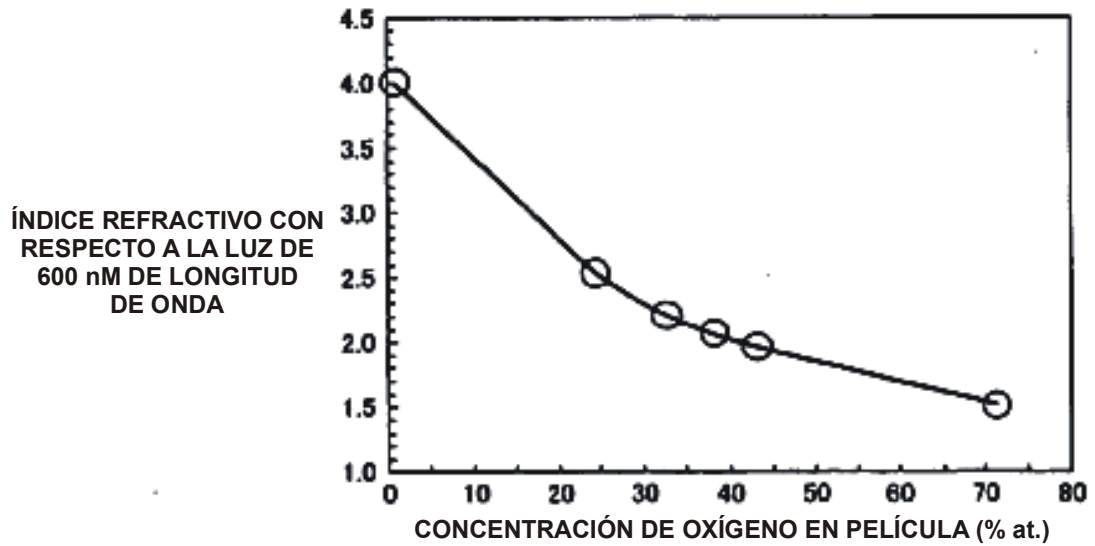


FIG.6

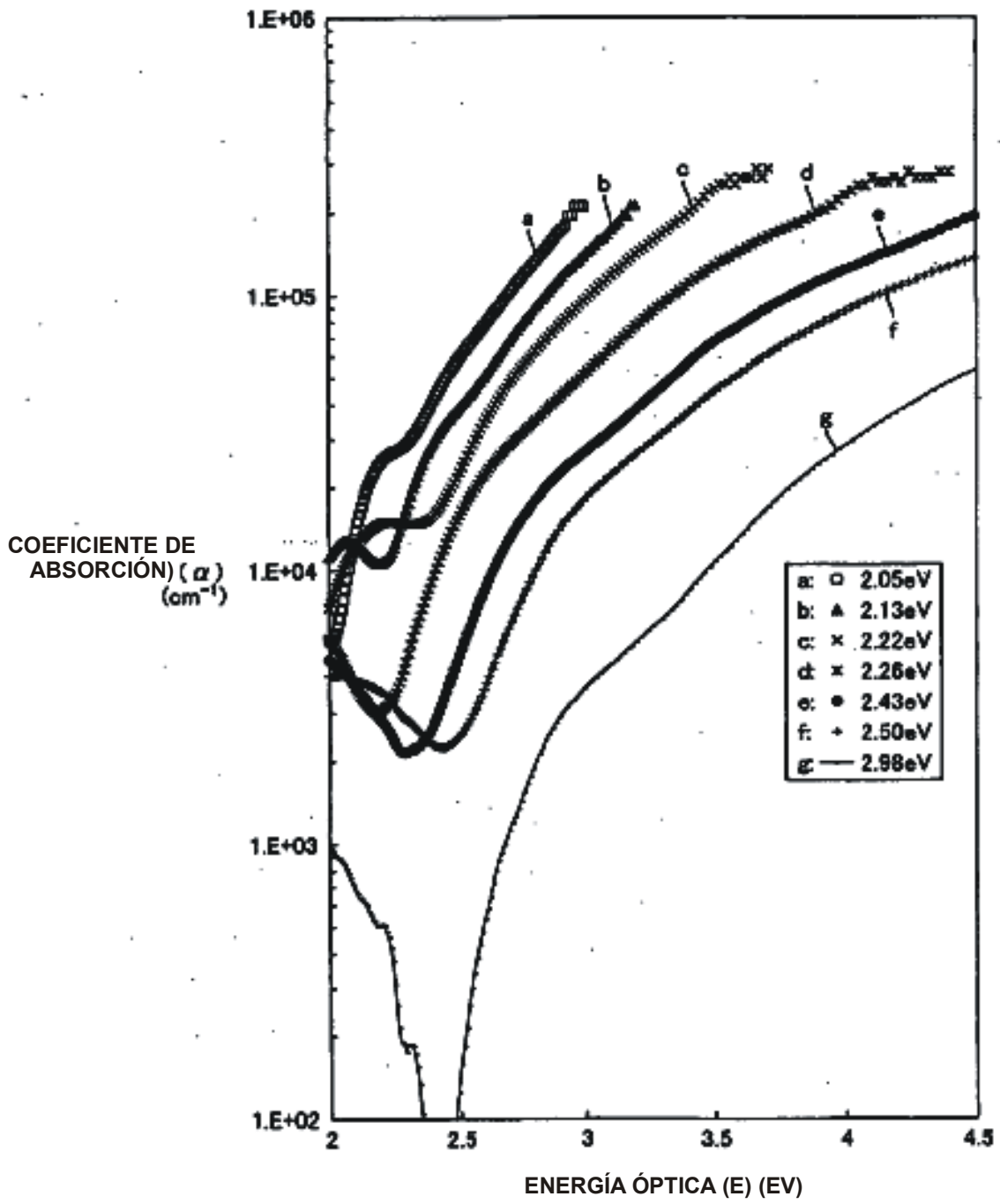


FIG.7

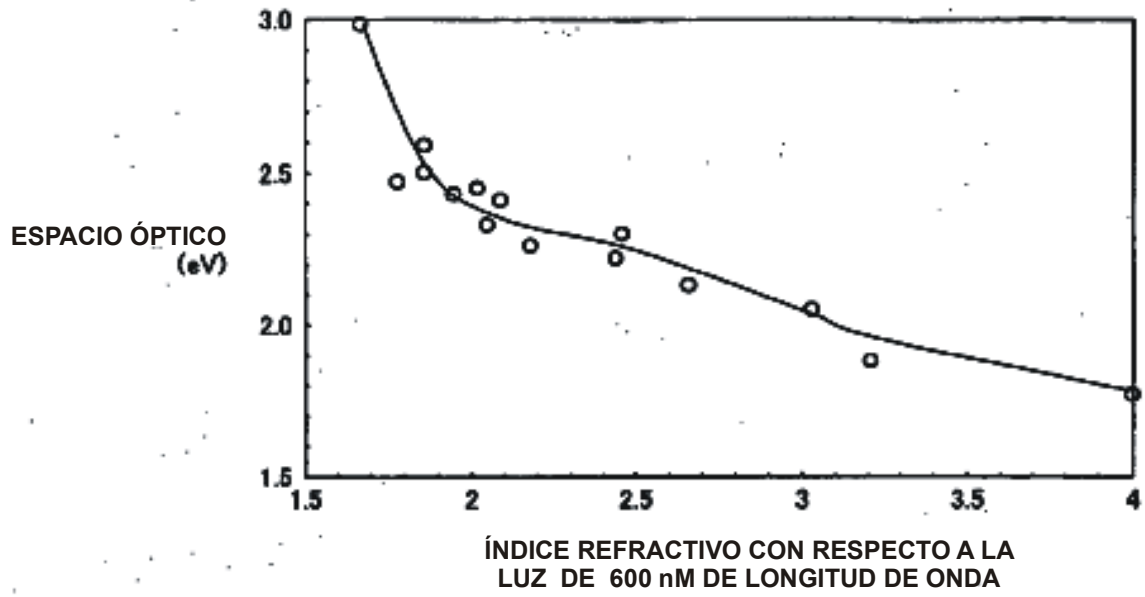


FIG.8

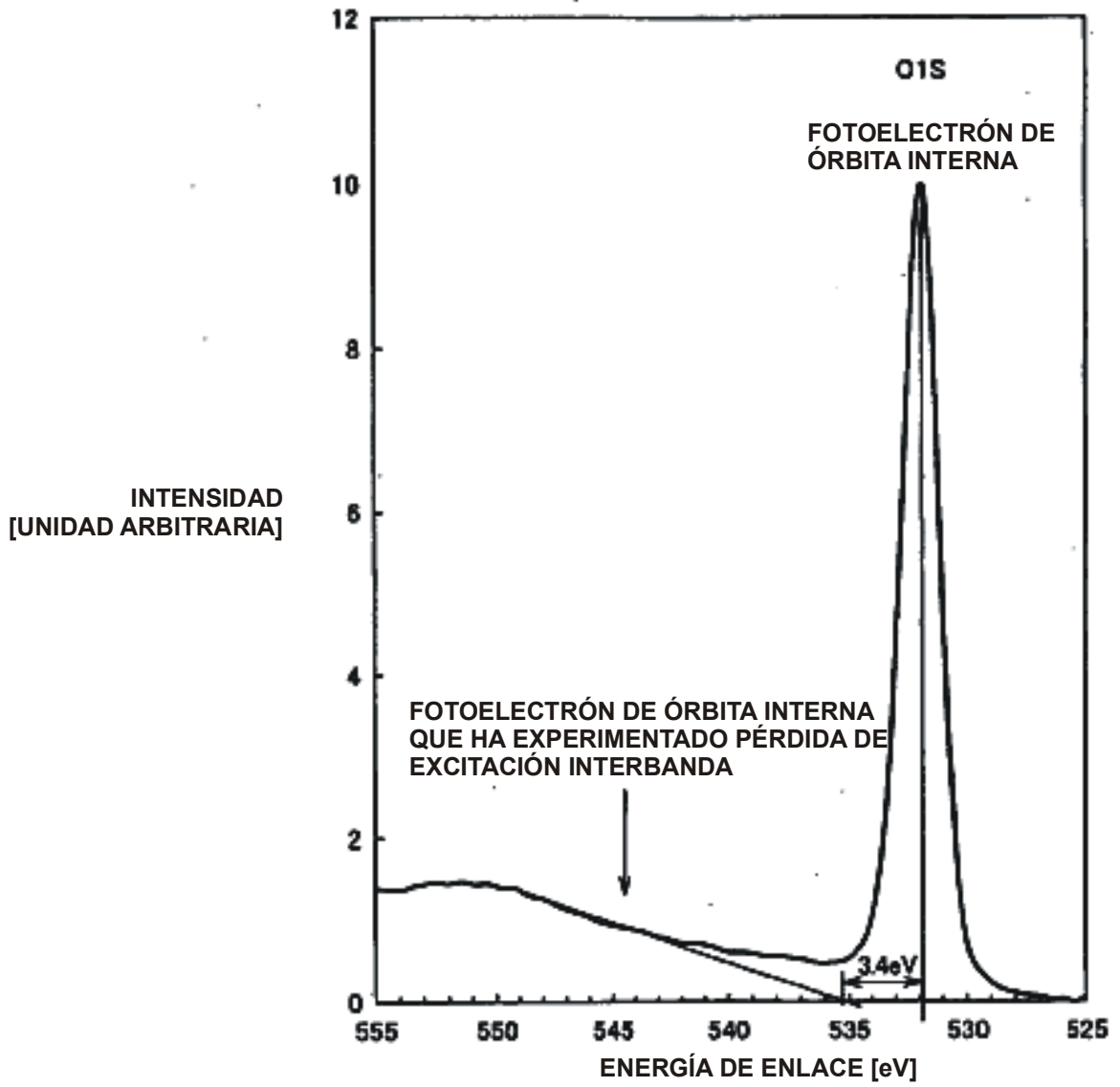


FIG.9

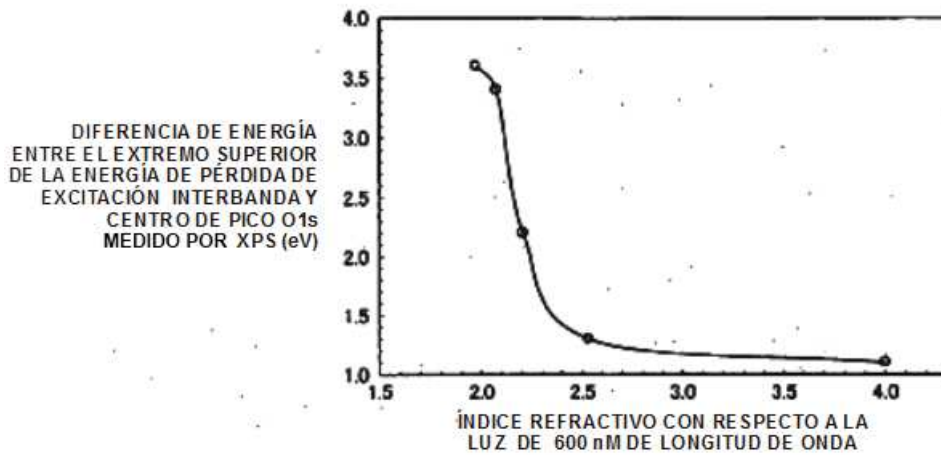


FIG.10

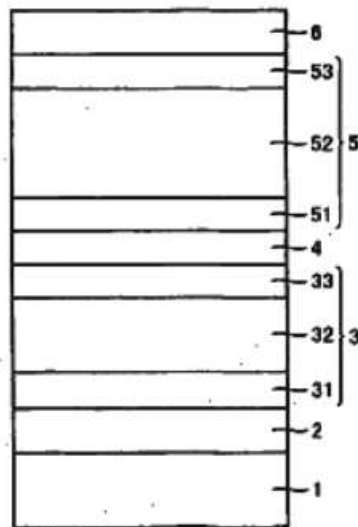


FIG.11

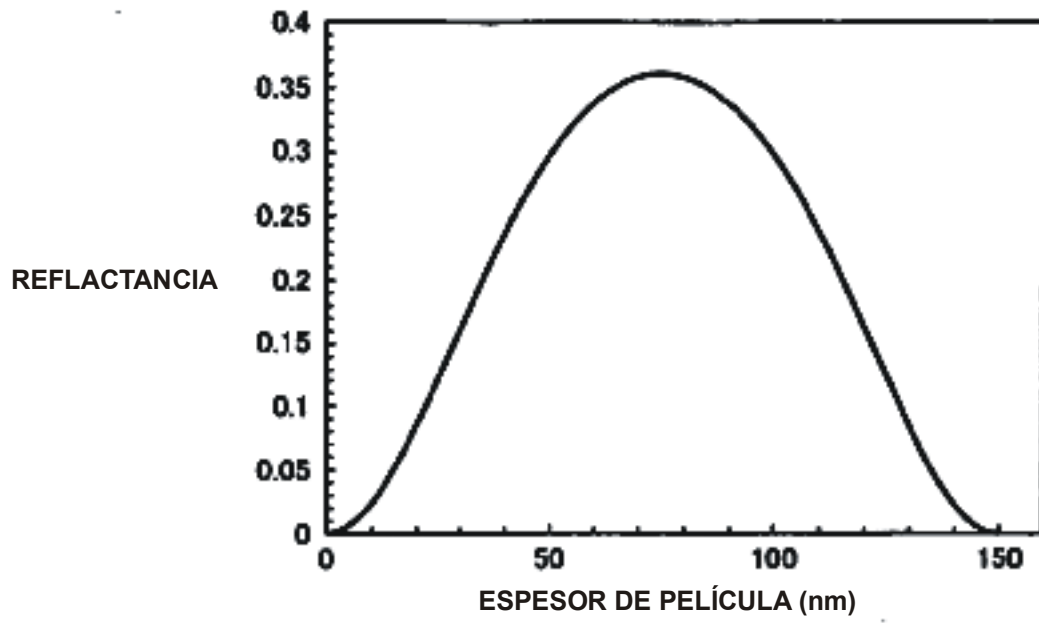


FIG.12

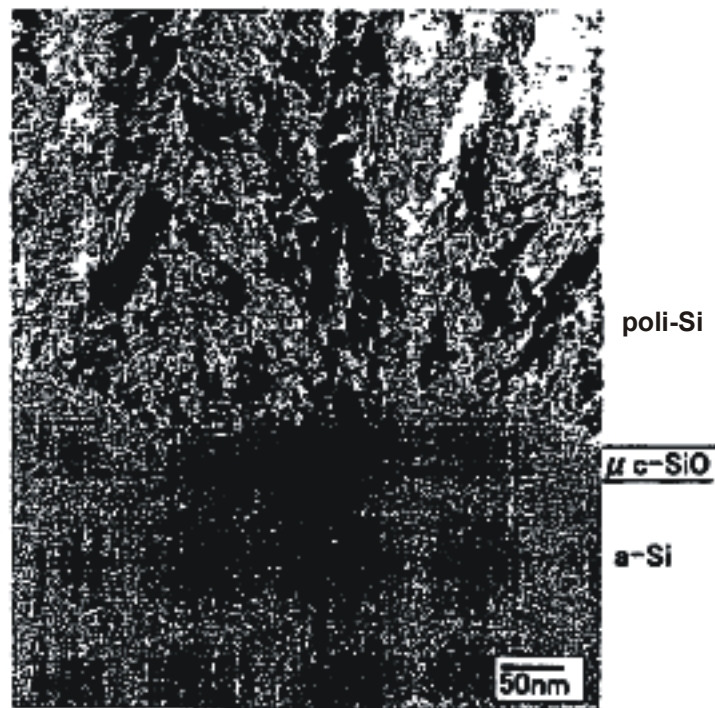


FIG.13

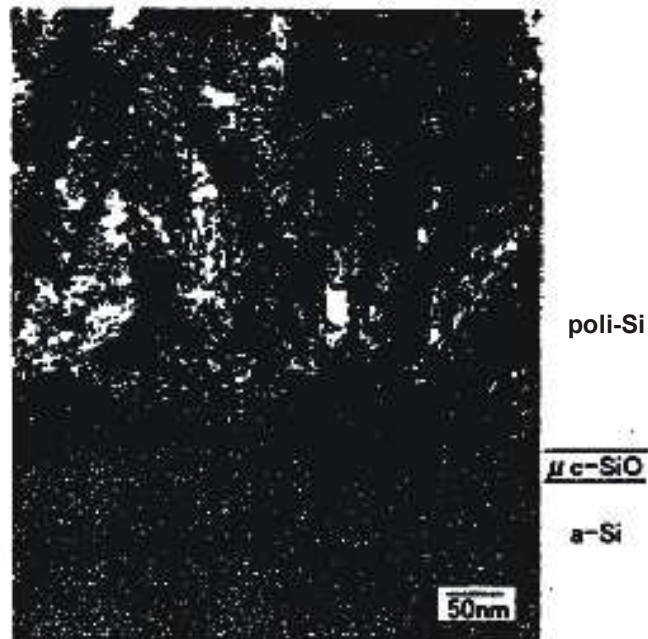


FIG.14

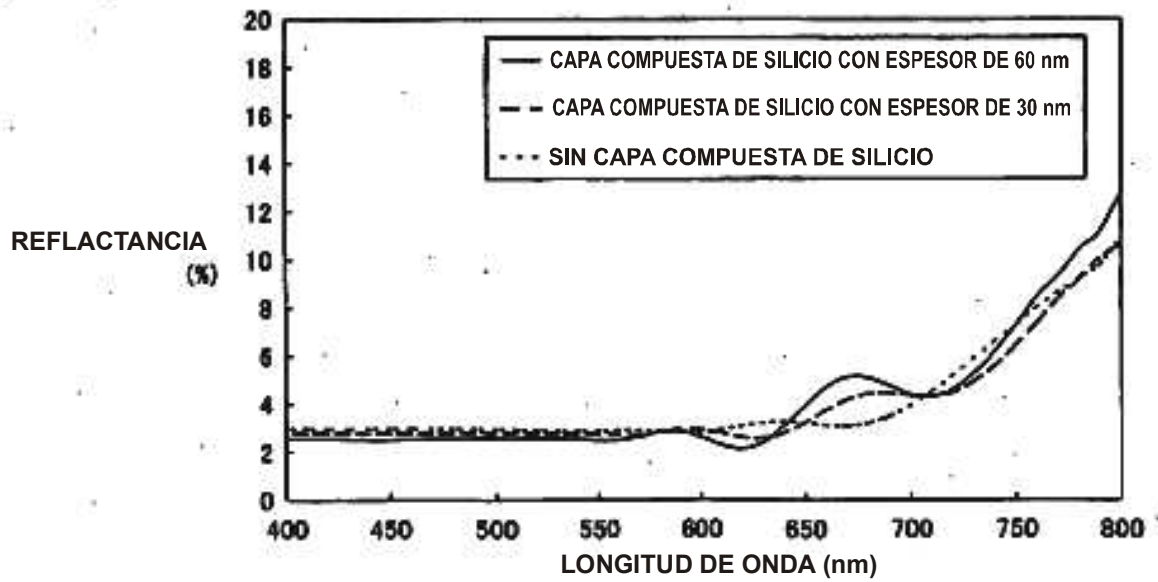


FIG.15

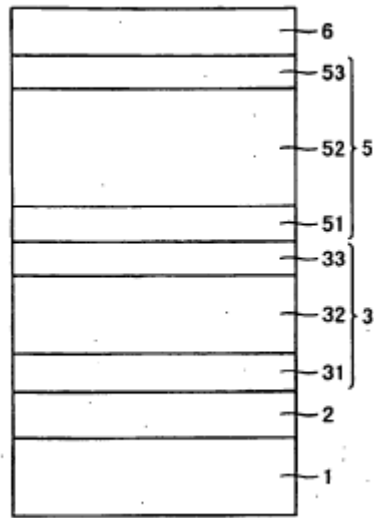


FIG.16

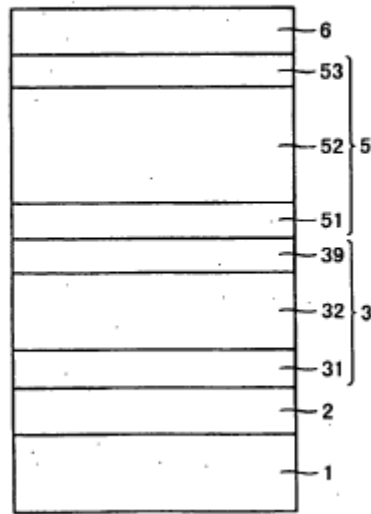


FIG.17

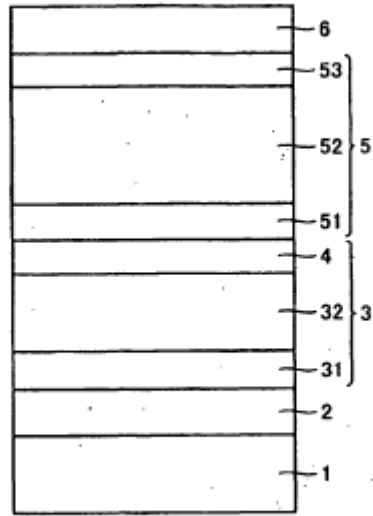


FIG.18

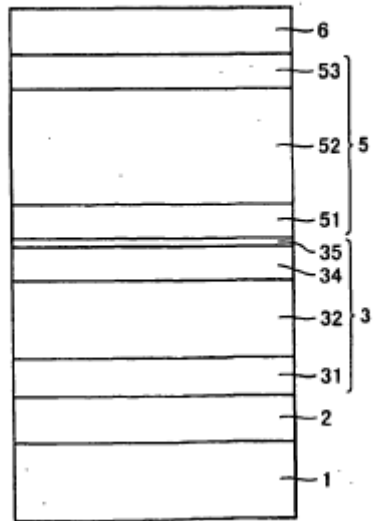


FIG.19

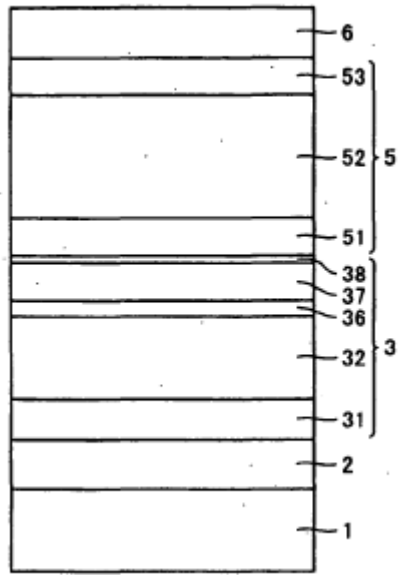
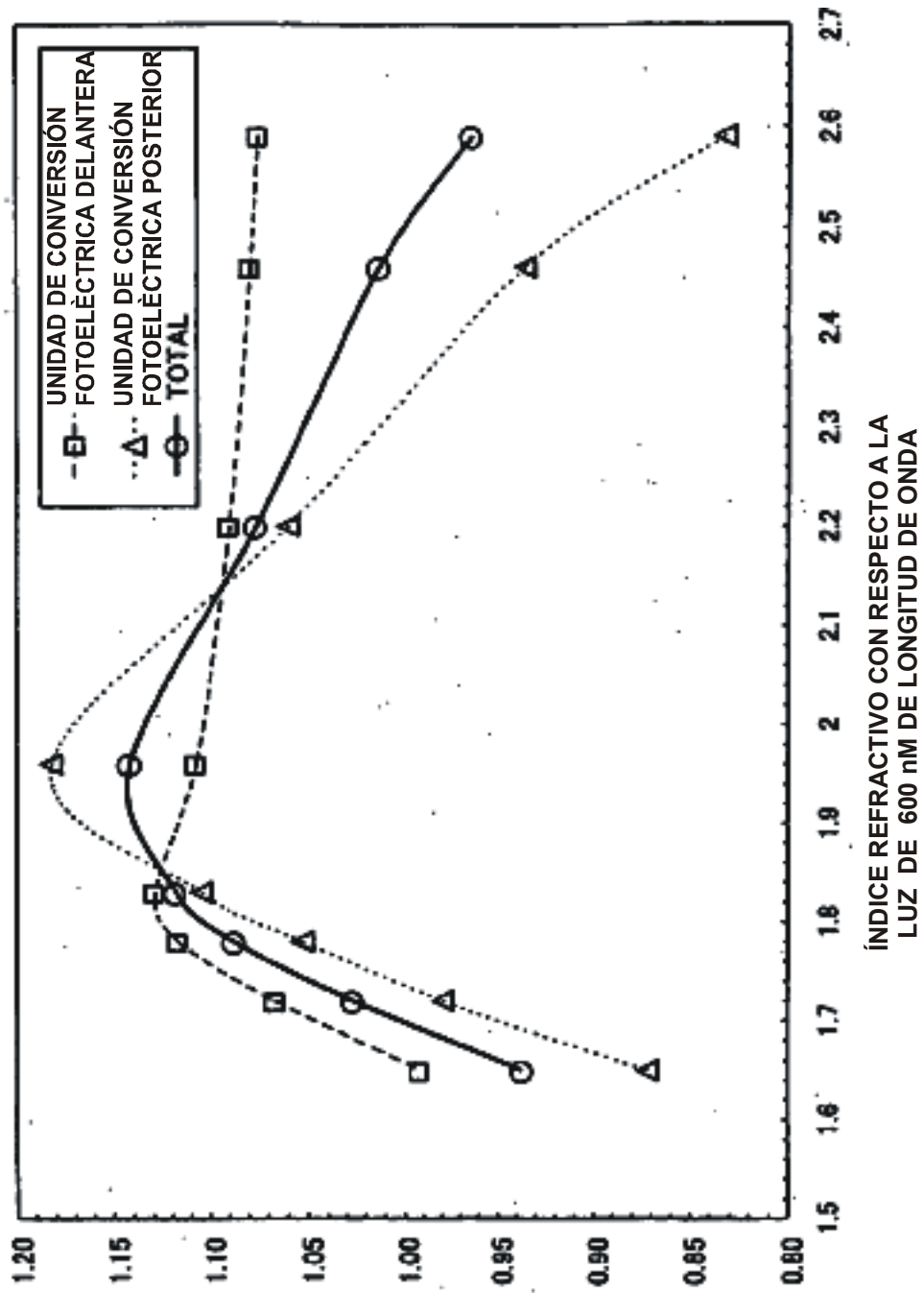


FIG.20



CORRIENTE DE
SENSIBILIDAD ESPECTRAL
EN VALOR RELATIVO

FIG.21

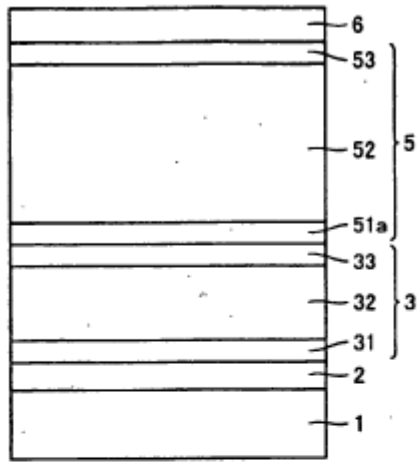


FIG.22

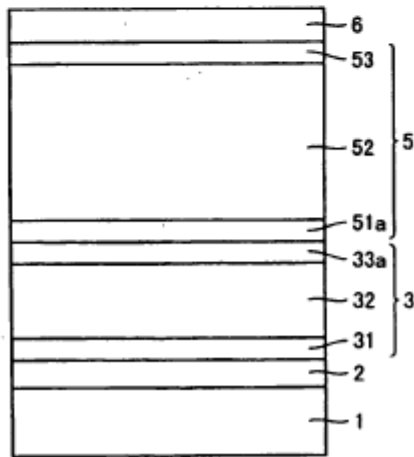


FIG.23

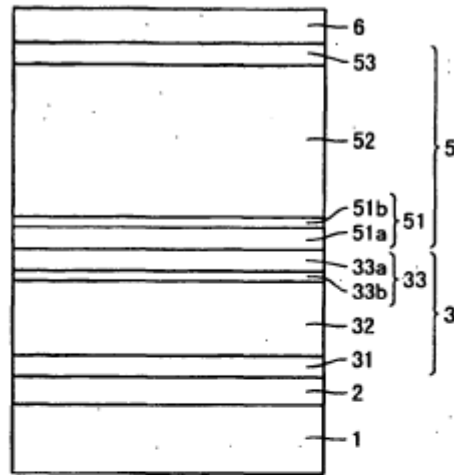


FIG.24

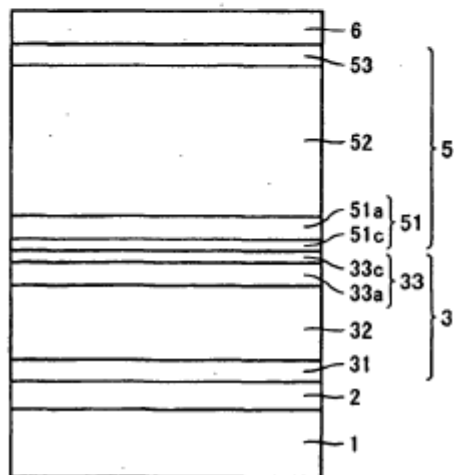


FIG.25

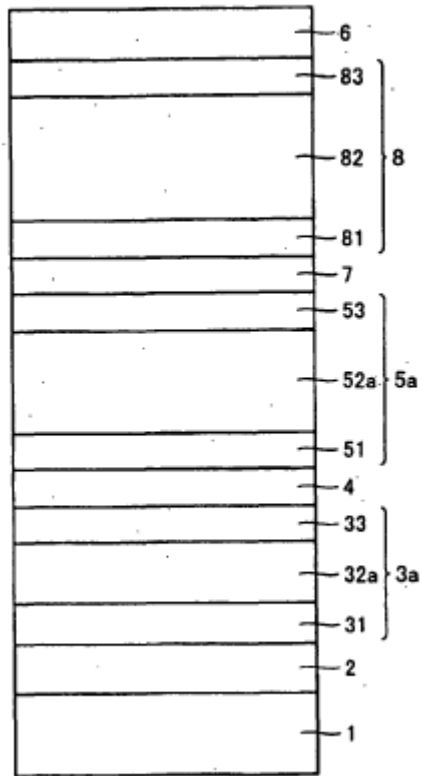


FIG.26

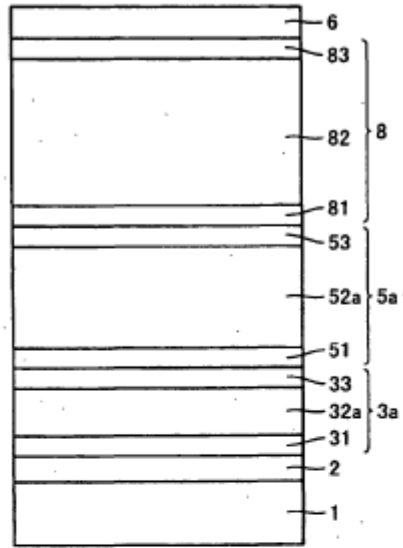


FIG.27

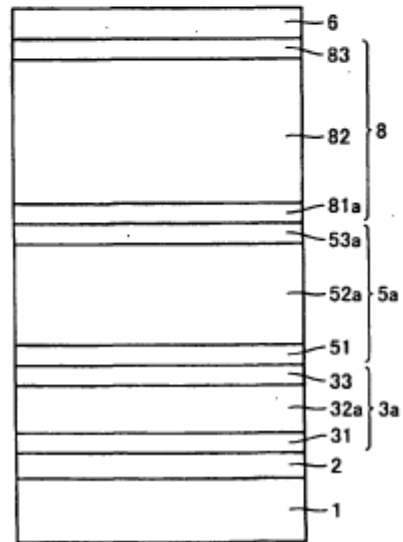


FIG.28

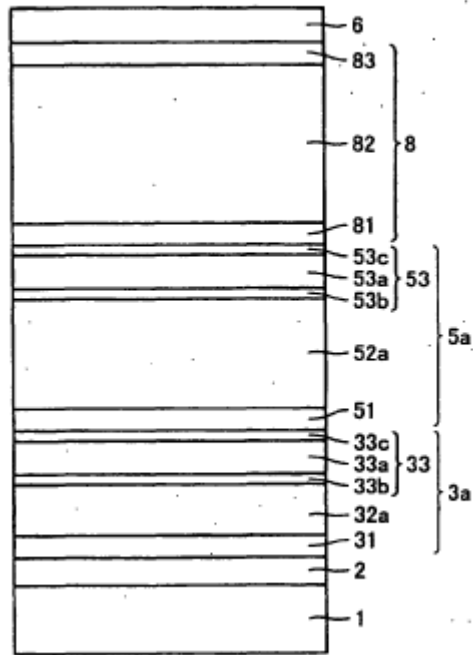


FIG.29

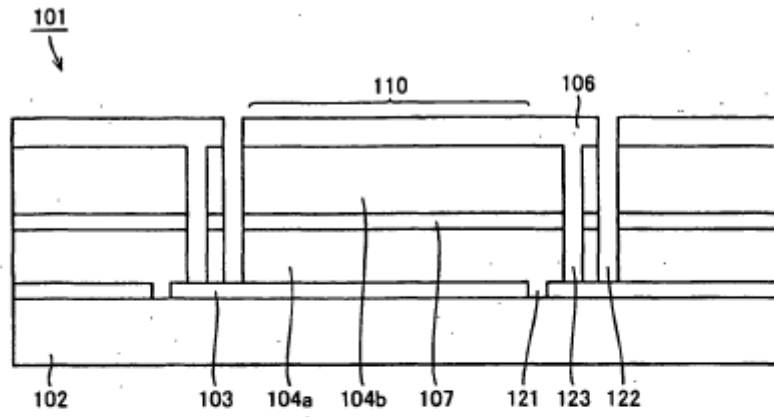


FIG.30

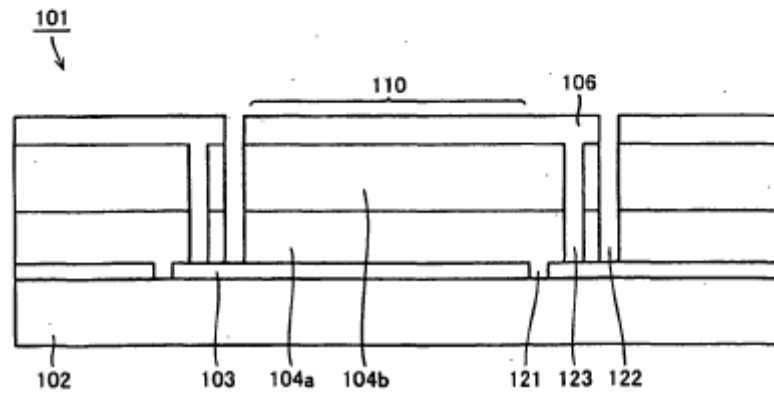


FIG.31

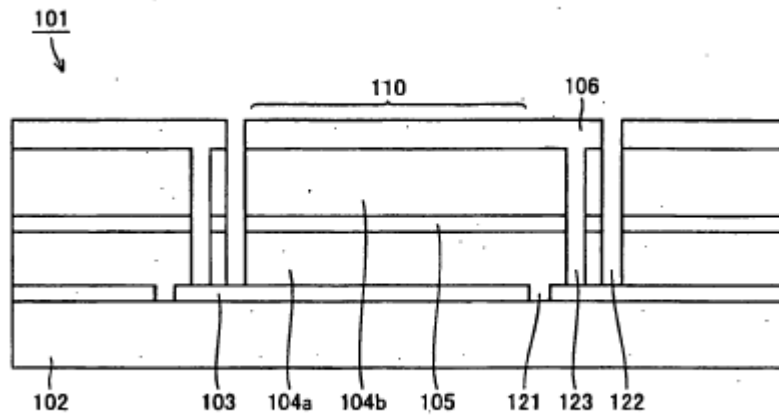


FIG.32

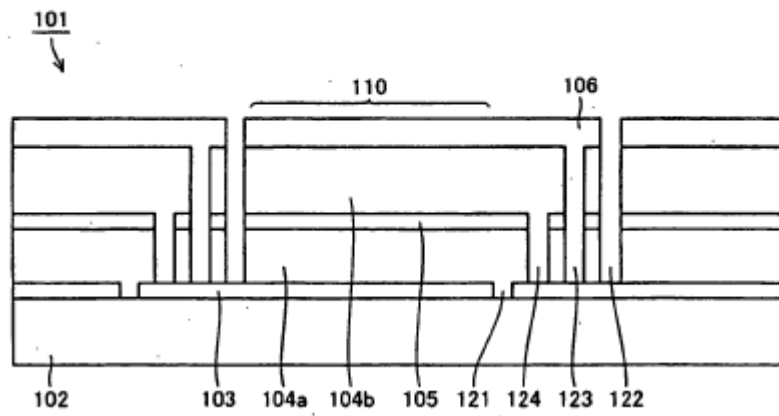


FIG.33

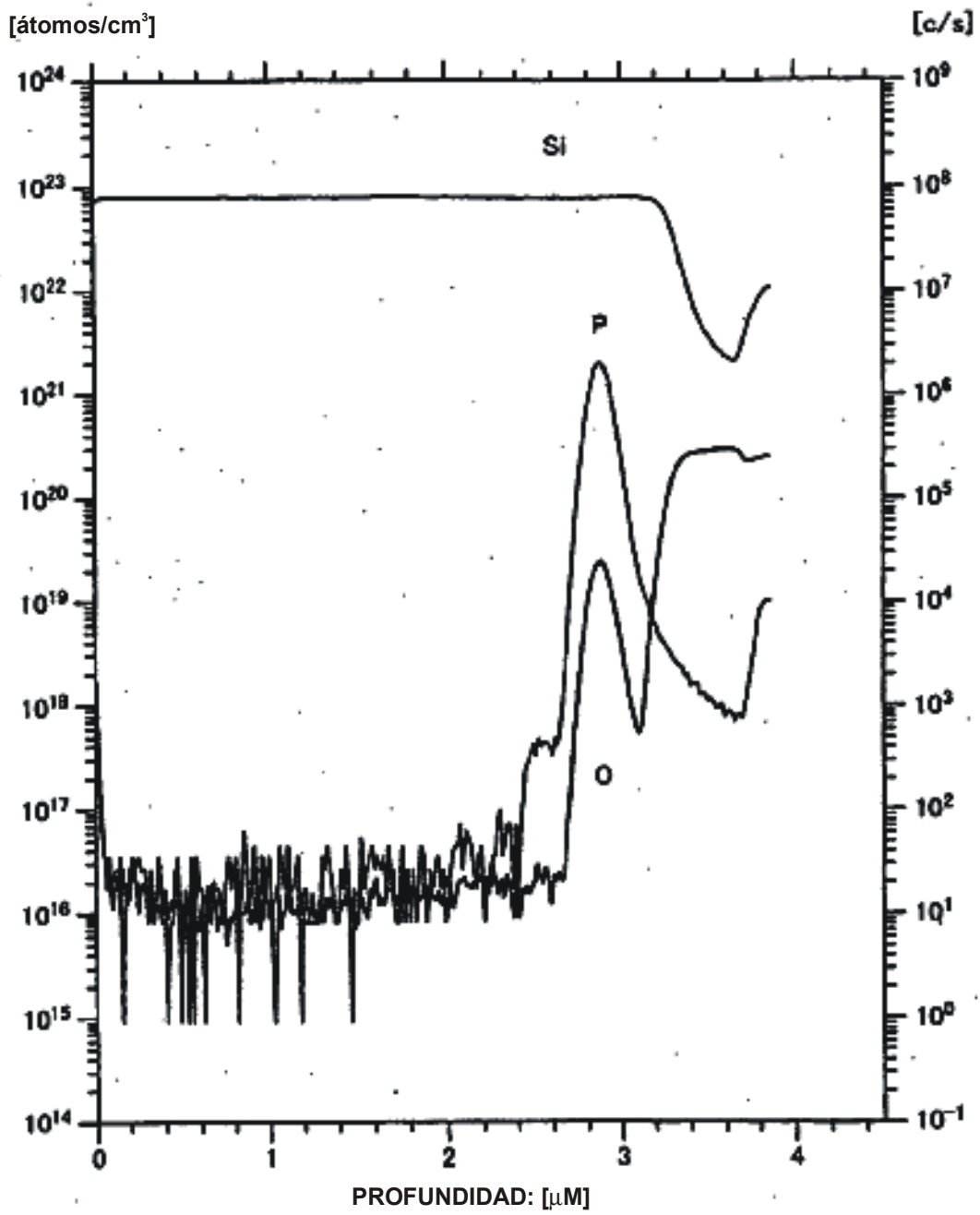


FIG.34

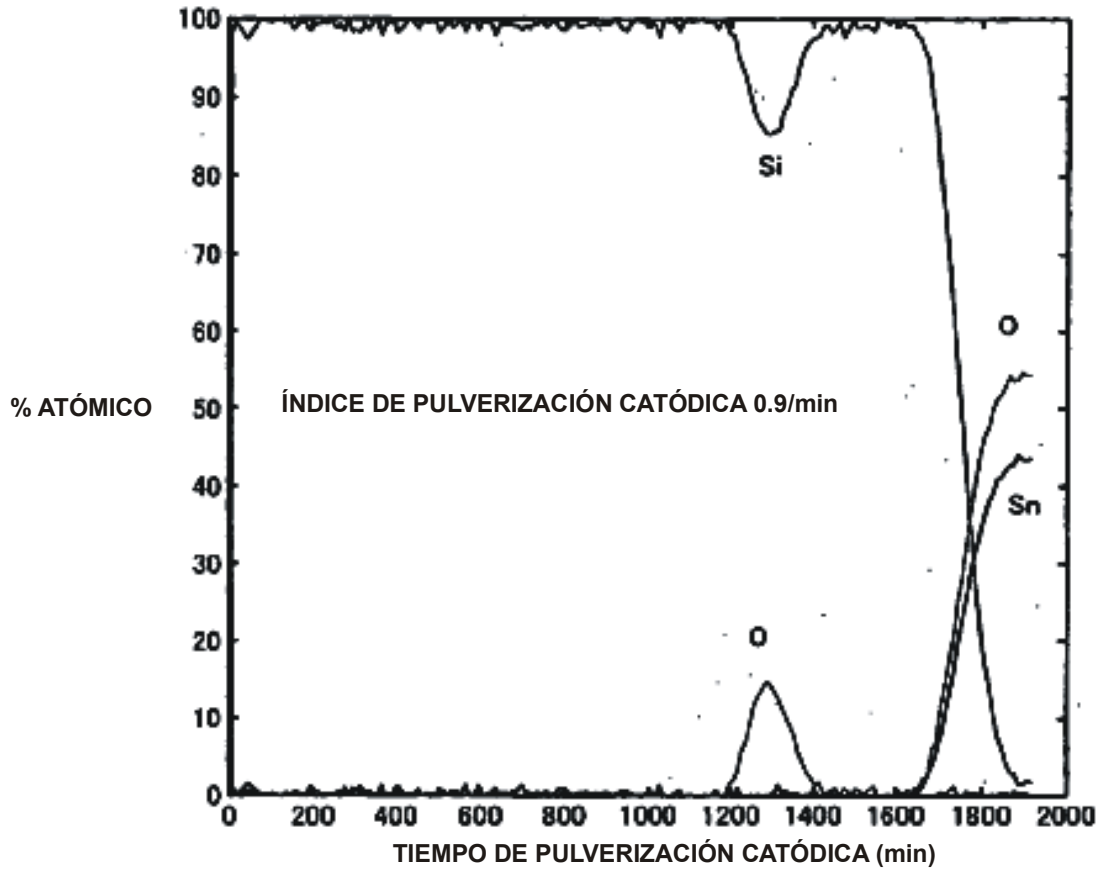


FIG.35

