

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 454 316**

51 Int. Cl.:

H01L 31/072 (2012.01)

H01L 31/065 (2012.01)

H01L 31/075 (2012.01)

H01L 31/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2009** **E 09171557 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2013** **EP 2172981**

54 Título: **Célula fotovoltaica de heterounión con doble de dopaje y procedimiento de fabricación**

30 Prioridad:

02.10.2008 FR 0856669

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

10.04.2014

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET
AUX ENERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
BATIMENT D "LE PONANT" 25, RUE LEBLANC
75015 PARIS, FR**

72 Inventor/es:

RIBEYRON, PIERRE-JEAN

74 Agente/Representante:

PÉREZ BARQUÍN, Eliana

ES 2 454 316 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

Célula fotovoltaica de heterounión con doble de dopaje y procedimiento de fabricación

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere de manera general al dominio de las células fotovoltaicas y, más particularmente, al de las células fotovoltaicas de heterounión de tipo amorfo/cristalino.

10 **Estado de la técnica anterior**

Una célula fotovoltaica se basa generalmente en una unión entre un semiconductor de tipo P y un semiconductor de tipo N. Cabe recordar que en una célula de este tipo, los fotones incidentes generan en el semiconductor pares electrón-hueco que seguidamente son separados por el campo eléctrico presente en la zona de carga espacial. Los portadores de carga así separados son recogidos por dos electrodos colectores dispuestos sobre las caras frontal y posterior de la célula.

Entre las células fotovoltaicas, convencionalmente se distingue entre aquellas de homounión, en las cuales los semiconductores que constituyen la unión son materiales de composición y estructura atómica idénticas, y aquellas de heterounión, en la que estos semiconductores son materiales de composición y/o estructura atómica diferente(s).

Un caso particular de una célula fotovoltaica de heterounión se refiere a una unión entre un semiconductor monocristalino de un primer tipo de conductividad, y una capa amorfa del mismo semiconductor, de un segundo tipo de conductividad opuesto al primero.

En los últimos años, las células fotovoltaicas de heterounión de silicio amorfo (a-Si)/silicio monocristalino (mono-Si) o de silicio amorfo (a-Si)/silicio policristalino (poli-Si) han sido objeto de una investigación considerable. Una de las principales líneas de investigación se ha centrado en mejorar el rendimiento de conversión fotoeléctrica, rendimiento que está limitado en particular por la recombinación de los pares electrón-hueco en la interfase. En efecto, las uniones entre los granos de silicio policristalino o los defectos del silicio amorfo crean estados localizados en la banda prohibida y constituyen sitios de recombinación de los pares electrón-hueco.

En el documento US-B-5213628 se ha propuesto una estructura de célula fotovoltaica de heterounión a-Si/mono-Si o poli-Si que permite reducir la tasa de recombinación de los portadores y se ilustra en la figura 1A. Esta célula, 100, comprende entre el sustrato monocristalino (o policristalino), 110, de tipo N y la capa de silicio amorfo, 120, de tipo P, una capa delgada de silicio intrínseco, 125, que tiene un grosor inferior a 250 Å. Dado que la capa de silicio amorfo intrínseco es de mejor calidad que una capa de silicio amorfo dopado, la tasa de recombinación en aquella es menor y, por consiguiente, el rendimiento de conversión fotoeléctrica de la célula es más elevado.

De manera convencional, la cara superior de la capa está recubierta por una capa conductora transparente 130, por ejemplo de ITO (óxido de estaño e indio, del inglés *Indium Tin Oxide*), sobre la cual están dispuestos unos electrodos colectores 140. La capa de ITO, 130, está expuesta a la luz. La cara inferior del sustrato también está recubierta por un electrodo posterior, 180, por ejemplo de aluminio.

Fuera de la zona de carga espacial en la unión PN, en la que el transporte de los portadores es esencialmente debido al campo eléctrico, el transporte dentro del sustrato está regulado por la difusión. En este caso, los portadores mayoritarios y minoritarios ya no están separados de manera eficaz y se puede producir una recombinación en el electrodo posterior. Como solución, se conoce el procedimiento consistente en depositar sobre la cara posterior del sustrato una capa altamente dopada, que tiene el mismo tipo de conducción que el sustrato. El campo creado en la interfase entre esta capa dopada y el sustrato, también llamado BSF (campo superficial posterior, del inglés *Back Surface Field*), repele los portadores minoritarios enviándolos de nuevo hacia la unión PN y, por consiguiente, reduce la tasa de recombinación en el electrodo posterior.

En el documento US-B-5705828 se describe un ejemplo de una célula fotovoltaica de heterounión y con campo BSF, que se ilustra esquemáticamente en la figura 1B. Los elementos idénticos a los de la figura 1A están designados por los mismos números de referencia. La estructura de la célula se diferencia de la que aparece en la figura 1A en que una capa de silicio amorfo dopado N⁺, 160, está presente sobre la cara posterior del sustrato. Como en el caso de la cara delantera, se puede reducir la tasa de recombinación en la interfase con el sustrato intercalando una capa de a-Si intrínseco, 165, de entre 20 y 400 Å, entre el sustrato y la capa de a-Si dopado, 160.

El depósito de las capas de a-Si 125 y 265 sobre el sustrato se lleva a cabo a temperatura relativamente baja. Por consiguiente, es difícil eliminar completamente el agua y la materia orgánica presente sobre el sustrato antes del depósito. Como resultado, existen impurezas, principalmente de oxígeno, en las interfases entre estas capas y el sustrato. Con el objetivo de compensar el dopaje parásito debido a estas impurezas de tipo N, la solicitud de patente EP-A-1320134 propone la incorporación de una cantidad mínima de dopante P (boro) en estas interfases.

Aunque esta técnica permite mejorar la tensión de circuito abierto de la célula gracias a una pasivación de los estados superficiales en las interfases entre las capas 125, 165 y el sustrato, resulta relativamente compleja, ya que requiere la formación de tres capas distintas de silicio amorfo sobre cada una de las caras del sustrato. Además, la adición de una pequeña cantidad de dopante en las interfases es difícil de controlar. Finalmente, el factor de forma (parámetro FF o *Fill Factor*), de una célula de este tipo no es muy bueno. Cabe recordar que el parámetro FF indica la diferencia entre la característica real de la célula y una característica ideal rectangular. Más precisamente, se

define como la relación $FF = \frac{P_{opt}}{I_{cc} V_{co}}$ en la que P_{opt} es la potencia suministrada por la célula en el punto óptimo de

energía de la característica (producto de intensidad y tensión máximas), I_{cc} es la corriente de cortocircuito y V_{co} tensión en circuito abierto.

Un primer objeto de la presente invención consiste en proponer una estructura de célula fotovoltaica de heterounión de tipo amorfo/cristalino, con o sin un campo BSF, que presente una baja densidad de estados superficiales en la interfase y que pueda ser producida con mayor facilidad que en la técnica anterior.

Un segundo objeto de la presente invención consiste en mejorar el factor de forma de la característica de la célula, conservando al mismo tiempo un valor elevado de la tensión de circuito abierto.

Exposición de la invención

La presente invención está definida por una célula fotovoltaica que comprende una heterounión entre un sustrato semiconductor cristalino de un primer tipo de conductividad y una primera capa amorfa, sobre una primera cara del sustrato, del mismo material semiconductor y de un segundo tipo de conductividad, opuesto al primero y que presenta un nivel de dopaje comprendido entre $1 \cdot 10^{19}$ y $1 \cdot 10^{22}$ átomos/cm³, estando recubierta la segunda cara del sustrato, opuesta a la primera cara, por una tercera capa amorfa del mismo material que el sustrato y del mismo tipo de conductividad, con un nivel de dopaje comprendido entre $1 \cdot 10^{19}$ y $1 \cdot 10^{22}$ átomos/cm³. Esta célula comprende además una segunda capa amorfa del mismo tipo de conductividad que la primera capa y que presenta un nivel de dopaje comprendido entre $1 \cdot 10^{16}$ y $1 \cdot 10^{18}$ átomos/cm³, estando depositada dicha segunda capa directamente sobre la primera cara del sustrato y estando recubierta por dicha primera capa.

De acuerdo con una primera variante, el dopaje dentro de las capas primera y segunda es gradual, aumentando el nivel de dopaje en una dirección que va desde la segunda capa hasta la primera capa.

De acuerdo con una segunda variante, el nivel de dopaje en cada una de las primera y segunda capas es constante.

La primera capa tiene típicamente un grosor inferior a 50 nm y la segunda capa un grosor inferior a 10 nm.

Ventajosamente, de acuerdo con una segunda forma de realización, la célula fotovoltaica comprende además una cuarta capa amorfa, del mismo material semiconductor que el sustrato y del mismo primer tipo de conductividad, depositándose dicha cuarta capa directamente sobre la segunda cara del sustrato y estando recubierta por dicha tercera capa.

De acuerdo con una primera variante de la segunda forma de realización, el dopaje dentro de las tercera y cuarta capas es gradual, aumentando el nivel de dopaje en una dirección que va desde la cuarta capa hasta la tercera capa.

De acuerdo con una segunda variante de la segunda forma de realización, el nivel de dopaje en cada una de las tercera y cuarta capas es constante.

Típicamente, la tercera capa tiene un grosor inferior a 50 nm y la cuarta capa tiene un grosor inferior a 10 nm.

Ventajosamente, dicha primera capa está recubierta por una primera capa de óxido transparente conductor sobre la que están dispuestos los primeros electrodos colectores.

De manera similar, dicha tercera capa puede estar recubierta por una segunda capa de óxido transparente conductor sobre la que están dispuestos los segundos electrodos colectores.

Breve descripción de los dibujos

Otras características y ventajas se pondrán de manifiesto con la lectura de una forma de realización preferente de la invención, dada haciendo referencia a las figuras adjuntas, entre las cuales:

la figura 1A representa esquemáticamente una primera estructura de célula fotovoltaica conocida en la técnica anterior;

la figura 1B representa esquemáticamente una segunda estructura de célula fotovoltaica conocida en la técnica anterior;

la figura 2A representa esquemáticamente una estructura de célula fotovoltaica de acuerdo con una primera forma de realización de la invención;

la figura 2B representa esquemáticamente una estructura de célula fotovoltaica de acuerdo con una segunda forma de realización de la invención.

Exposición detallada de formas de realización particulares

Se considera de nuevo una estructura de célula fotovoltaica de heterounión de tipo amorfo/cristalino. Una célula de este tipo comprende un sustrato semiconductor poli o monocristalino, típicamente de silicio monocristalino, de un primer tipo de conductividad, sobre el cual se deposita una capa del mismo semiconductor en fase amorfa, típicamente a-Si, que tiene un segundo tipo de conductividad opuesto al primero.

La figura 2A ilustra la estructura una célula fotovoltaica de acuerdo con una primera forma de realización de la invención.

El sustrato semiconductor cristalino, por ejemplo, una placa de silicio monocristalino de tipo N, se denota como 210. El grosor del sustrato 210 es del orden de unos pocos cientos de micrómetros.

La capa de semiconductor amorfo, de tipo opuesto al del sustrato, por ejemplo de a-Si dopado P^+ , se denota como 220. El nivel de dopaje de esta primera capa amorfa 220 está comprendido entre $1 \cdot 10^{19}$ y $1 \cdot 10^{22}$ át/cm³ y su grosor varía típicamente entre 6 y 20 nm, y de manera más general es inferior a 50 nm.

A diferencia de en la técnica anterior, una segunda capa amorfa, 225, débilmente dopada y del mismo tipo que la primera, es depositada directamente sobre el sustrato, antes del depósito de la capa amorfa 220. El nivel de dopaje de la segunda capa amorfa está comprendido entre $1 \cdot 10^{16}$ y $1 \cdot 10^{18}$ át/cm³, es decir, sustancialmente inferior a los niveles de dopaje que se utilizan actualmente, por lo que convencionalmente se habla de capa microdopada. El grosor de la capa 225 está típicamente comprendido entre 2 y 4 nm, y de manera más general es inferior a 10 nm.

La segunda capa amorfa microdopada, 225, presenta un doble interés. En primer lugar, gracias a su bajo nivel de dopaje, permite obtener una baja densidad de estados localizados y, en consecuencia, una baja tasa de recombinación de los portadores en la interfase, así como un elevado valor de V_{oc} , similar al de una capa amorfa intrínseca. Además, la capa amorfa microdopada presenta una conductividad sustancialmente mayor que una capa intrínseca, lo que reduce la resistencia en serie de la célula y mejora sustancialmente su factor de forma.

La capa amorfa 220 está recubierta por una capa de óxido transparente conductor, 230, por ejemplo de ITO (óxido de estaño e indio, del inglés *Indium Tin Oxide*). Un electrodo interdigitado, 240, por ejemplo de plata, permite recoger los portadores mayoritarios (en este caso los agujeros) en la superficie superior de la celda. Esta superficie superior está expuesta a la radiación luminosa.

La cara inferior del sustrato 210 está recubierta por un electrodo posterior 280, opcionalmente después de depositar una tercera capa 260, del mismo material amorfo que el sustrato y del mismo tipo de conductividad (a-Si dopado N^+) con un nivel de dopaje comprendido entre 10^{19} y 10^{22} át/cm³, con el fin de garantizar una buena recogida de los portadores mayoritarios, y después por una capa de óxido transparente conductor, 270, por ejemplo ITO. La tercera capa tiene típicamente un grosor comprendido entre aproximadamente 12 y 350 nm. La capa de ITO tiene, por ejemplo, un grosor comprendido entre aproximadamente 75 y 100 nm.

De acuerdo con una primera variante, el nivel de dopaje es constante en cada una de las capas amorfas, siendo el nivel de dopaje en la primera capa amorfa, como ya se ha mencionado, sustancialmente mayor que en la segunda capa amorfa, directamente en contacto con el sustrato.

De acuerdo con una segunda variante, el nivel de dopaje es gradual a través de estas dos capas y aumenta en la dirección que va desde la segunda capa amorfa, 225, hasta la primera capa amorfa, 220. Esta segunda variante es ventajosa en la medida en que el gradiente de dopaje crea en estas capas un campo eléctrico que permite una extracción más fácil de los portadores mayoritarios (en este caso los agujeros) y que se opone a la difusión de los portadores minoritarios (los electrones). La separación de los portadores de carga reduce aún más la tasa de recombinación, en particular, en la capa conductora 230. Asimismo, dado que la parte superior de la primera capa amorfa es la más altamente dopada, es posible obtener un buen contacto óhmico con la capa conductora 230.

La figura 2B ilustra la estructura una célula fotovoltaica de acuerdo con una segunda forma de realización de la invención. Los elementos idénticos a los de la figura 2A están designados por los mismos números de referencia.

Esta segunda forma de realización difiere de la primera en que comprende una cuarta capa amorfa microdopada,

265, del mismo tipo que la tercera, en este caso una capa de a-Si dopada N, que se deposita directamente sobre la cara posterior del sustrato antes que la capa amorfa 260. El nivel de dopaje de la cuarta capa amorfa está comprendido entre $1 \cdot 10^{16}$ y $1 \cdot 10^{18}$ átomos/cm³ y su grosor está típicamente comprendido entre 2 y 4 nm.

- 5 En comparación con la configuración conocida en la técnica anterior, en la cual la capa amorfa altamente dopada, que genera el campo BSF, se encuentra directamente en contacto con la cara posterior, la presente estructura permite obtener una menor densidad de estados en la interfase con el sustrato, similar a la de una capa intrínseca, lo que se traduce en una baja tasa de recombinación de los portadores. Por otro lado, puesto que la cuarta capa tiene una mayor conductividad que la de una capa amorfa intrínseca, se mejora el factor de forma de la celda.

10 La cara inferior de la capa amorfa 260 está recubierta por un electrodo colector posterior 280, opcionalmente después de depositar una capa de óxido transparente conductor, 270 por ejemplo ITO. Esta última capa tiene, por ejemplo, un grosor comprendido entre aproximadamente 75 y 100 nm.

- 15 De acuerdo con una primera variante de la segunda forma de realización, el nivel de dopaje es constante en cada una de las capas amorfas, siendo el nivel de dopaje en la tercera capa amorfa sustancialmente mayor que en la cuarta capa amorfa, directamente en contacto con el sustrato.

20 De acuerdo con una segunda variante de la segunda forma de realización, el nivel de dopaje es gradual a través de las cuarta y tercera capas. Más precisamente, crece en la dirección que va desde la cuarta capa amorfa, 265, hasta la tercera capa amorfa, 260. En comparación con la primera variante, esta segunda variante presenta las mismas ventajas que las descritas en el marco de la primera forma de realización, a saber, la extracción más eficaz de los portadores mayoritarios (en este caso los electrones) y el hecho de repeler hacia la unión de los portadores minoritarios (en este caso los huecos) que hubiesen difundido en la dirección del electrodo colector, lo que se traduce una vez más en una menor tasa de recombinación de los portadores y un valor de V_{oc} más elevado.

A continuación se expone un ejemplo de realización de una célula fotovoltaica de acuerdo con la segunda forma de realización.

- 30 El sustrato utilizado es una placa de silicio monocristalino de tipo N que tiene un grosor de 250 μ m y una conductividad de 2 Ω .cm, previamente texturizado, limpiado y desoxidado en HF.

35 Las segunda y primera capas de silicio amorfo se depositan sucesivamente sobre una cara del sustrato preparado de este modo. El depósito se realiza mediante depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD del inglés *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*). El grosor de la segunda capa es de 3 nm y el de la primera capa es de 7 nm.

40 El dopaje P de la segunda capa amorfa (microdopada), realizado mediante la introducción de diborano (B_2H_6) en la cámara de depósito de plasma, es de $5 \cdot 10^{17}$ átomos de boro/cm³ y el dopaje P⁺ de la primera capa es de $3 \cdot 10^{20}$ átomos de boro/cm³ (dopaje medio).

Sobre la otra cara del sustrato, se depositan sucesivamente las cuarta y la tercera capas amorfas por PECVD. El grosor de la cuarta capa es de 4 nm y el de la tercera capa es de 20 nm.

- 45 El dopaje de estas dos capas se realiza mediante la introducción de fosfina (PH_3) en la cámara. El nivel de dopaje (constante) de la cuarta capa (microdopada) es de $1 \cdot 10^{17}$ átomos/cm³ y el dopaje de la tercera capa es de $1 \cdot 10^{20}$ átomos/cm³.

50 Seguidamente, se depositan capas conductoras transparentes de ITO por pulverización catódica (del inglés *sputtering*) y los electrodos colectores se realizan por serigrafía con la pasta llamada de «baja temperatura».

La célula fotovoltaica así obtenida muestra un aumento de la tensión V_{oc} de 50 mV, un aumento de la corriente I_{cc} de 1 mA/cm², así como un mantenimiento del valor del factor de forma en comparación con una célula de grosor equivalente, pero desprovista de capas microdopadas.

REIVINDICACIONES

1. Célula fotovoltaica que comprende una heterounión entre un sustrato semiconductor cristalino (210) de un primer tipo de conductividad y una primera capa amorfa (220), sobre una primera cara del sustrato, del mismo material semiconductor y de un segundo tipo de conductividad, opuesto al primero y que presenta un nivel de dopaje comprendido entre 1.10^{19} y 1.10^{22} átomos/cm³, estando recubierta la segunda cara del sustrato, opuesta a la primera cara, por una tercera capa amorfa (260) del mismo material que el sustrato y del mismo tipo de conductividad, con un nivel de dopaje comprendido entre 1.10^{19} y 1.10^{22} átomos/cm³, caracterizada porque comprende además una segunda capa amorfa (225) del mismo tipo de conductividad que la primera capa y que presenta un nivel de dopaje comprendido entre 1.10^{16} y 1.10^{18} átomos/cm³, estando depositada dicha segunda capa directamente sobre la primera cara del sustrato y estando recubierta por dicha primera capa.
2. Célula fotovoltaica de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque el dopaje dentro de las primera y segunda capas es gradual, aumentando el nivel de dopaje en una dirección que va desde la segunda capa hasta la primera capa.
3. Célula fotovoltaica de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque el nivel de dopaje en cada una de las primera y segunda capas es constante.
4. Célula fotovoltaica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la primera capa tiene un grosor inferior a 50 nm y la segunda capa tiene un grosor inferior a 10 nm.
5. Célula fotovoltaica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende además una cuarta capa amorfa (265), del mismo material semiconductor que el sustrato y del mismo primer tipo de conductividad, depositándose dicha cuarta capa directamente sobre la segunda cara del sustrato (210) y estando recubierta por dicha tercera capa.
6. Célula fotovoltaica de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizada porque el dopaje dentro de las tercera y cuarta capas es gradual, aumentando el nivel de dopaje en una dirección que va desde la cuarta capa hasta la tercera capa.
7. Célula fotovoltaica de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizada porque el nivel de dopaje en cada una de las tercera y cuarta capas es constante.
8. Célula fotovoltaica de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizada porque la tercera capa tiene un grosor inferior a 50 nm y la cuarta capa tiene un grosor inferior a 10 nm.
9. Célula fotovoltaica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque dicha primera capa está recubierta por una primera capa de óxido transparente conductor (230) sobre la que están dispuestos los primeros electrodos colectores (240).
10. Célula fotovoltaica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque dicha tercera capa está recubierta por una segunda capa de óxido transparente conductor (270) sobre la que están dispuestos los segundos electrodos colectores (280).

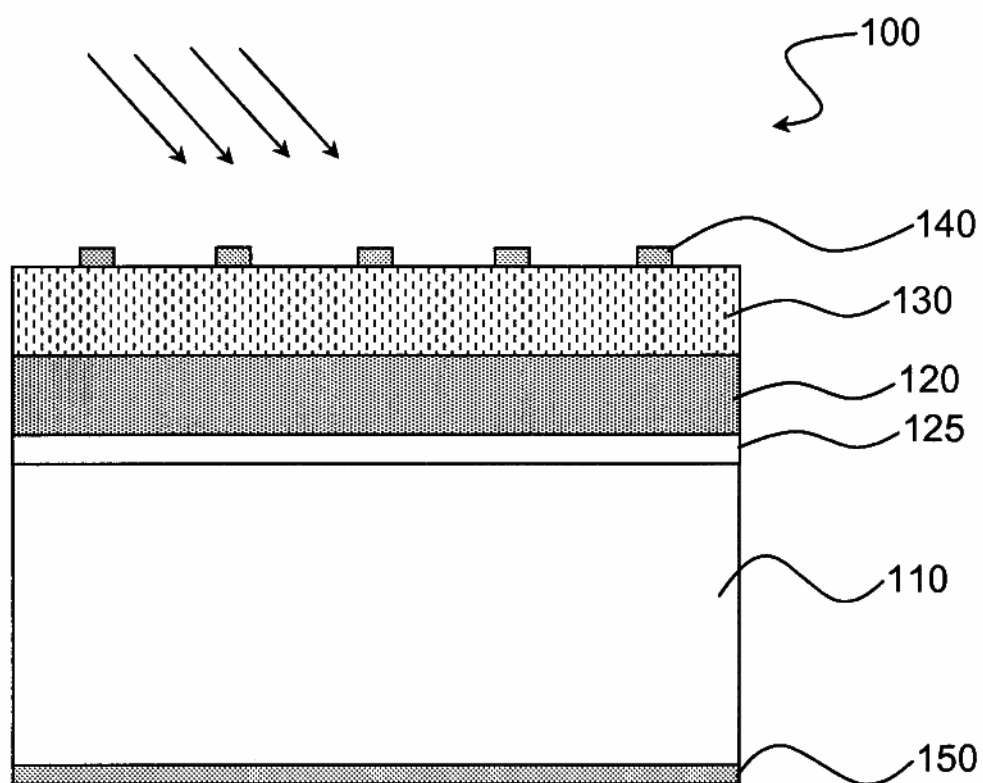


Fig. 1A

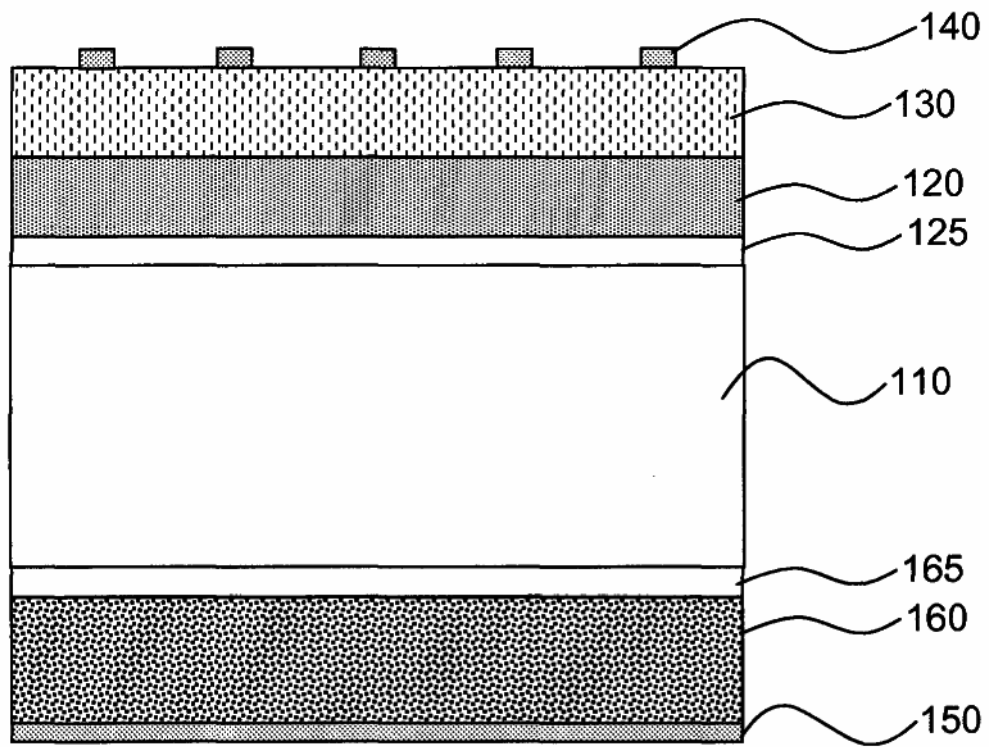


Fig. 1B

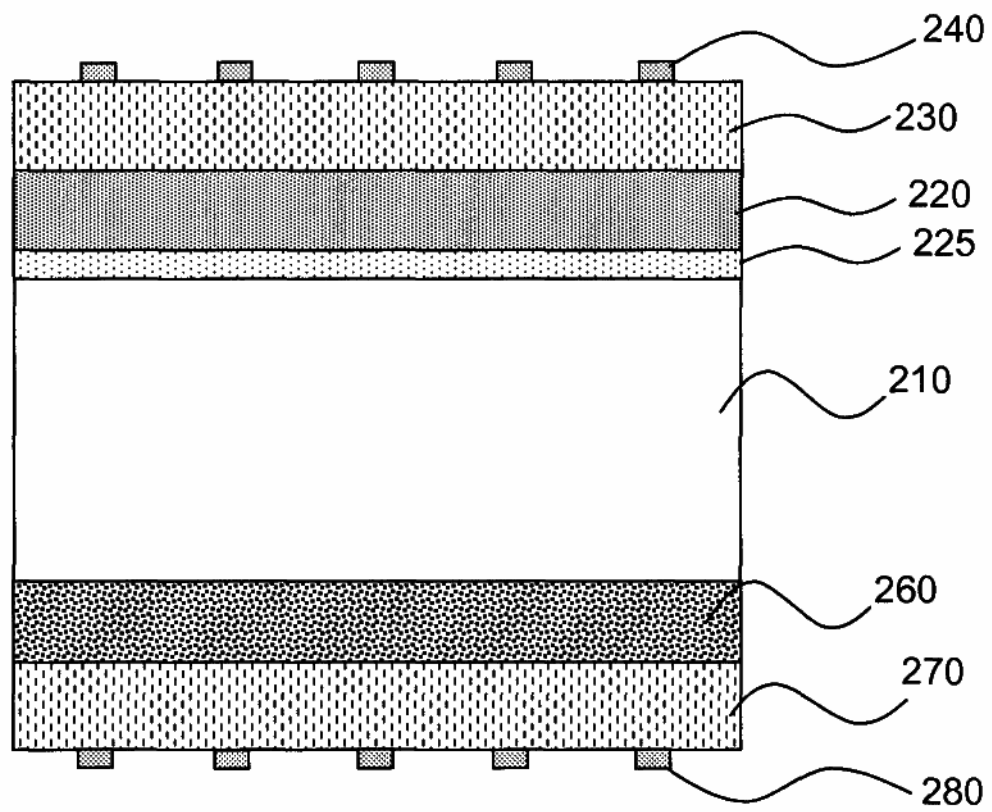


Fig. 2A

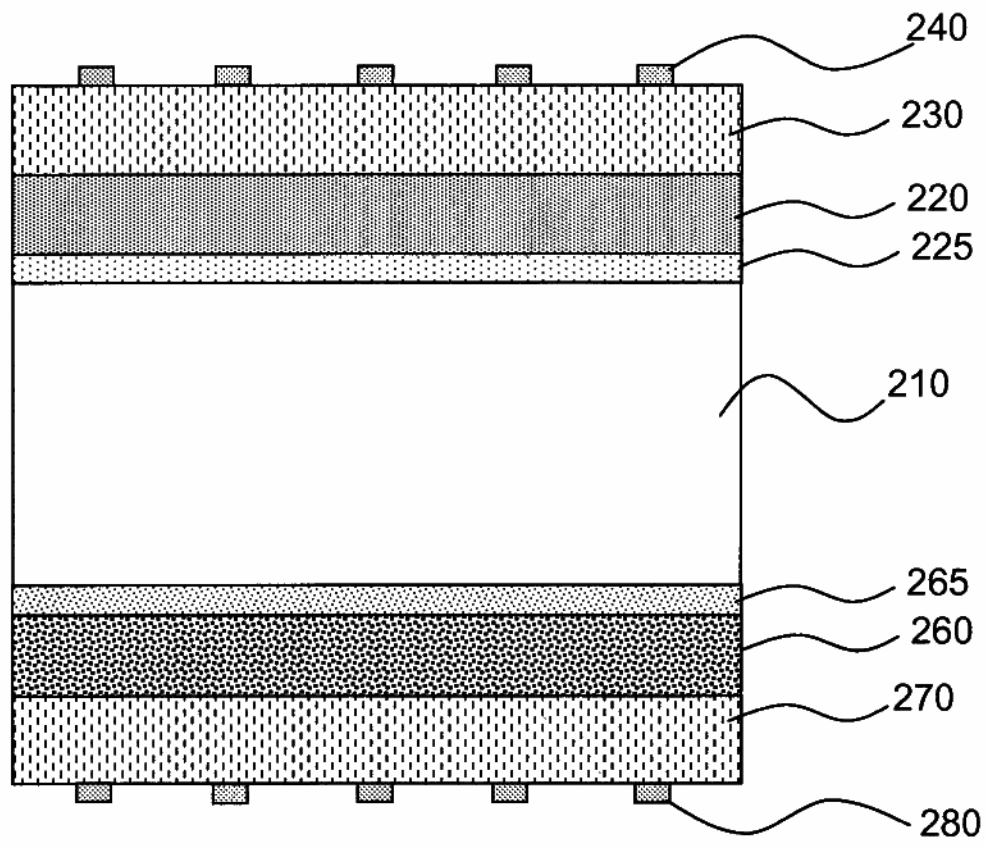


Fig. 2B